

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-277162

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

C04B 38/00
B01D 39/00
B01D 39/20
B01D 46/00
B01D 53/86
B01J 35/04
F01N 3/02
F01N 3/28

(21)Application number : 2002-352600 (71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 04.12.2002 (72)Inventor : NOGUCHI YASUSHI
WADA YUKIHISA
MUROI YUMI

(30)Priority

Priority number : 2002012113 Priority date : 21.01.2002 Priority country : JP

(54) POROUS HONEYCOMB STRUCTURAL BODY, APPLICATION THEREOF AND
MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous honeycomb structural body capable of simultaneously satisfying both characteristics of pressure loss and isostatic strength which are incompatible with each other, and to provide a manufacturing method therefor.

SOLUTION: In the porous honeycomb structural body containing cordierite as a main crystal phase and provided with a partition wall having 40 to 75% porosity and 10 to 50 μm average pore diameter, the porosity and the pore diameter in the center part is made larger than that of the outer peripheral part.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The porosity honeycomb structure object which is a porosity honeycomb structure object equipped with a septum with a% [of porosity which makes cordierite the main crystal phase] of 40 - 75, and an average pore diameter of 10-50 micrometers, and is characterized by the porosity and pore diameter in a core of this honeycomb structure object being larger than the porosity and pore diameter in this periphery section.

[Claim 2] For the porosity in the core of said honeycomb structure object, a pore diameter [in / it is large 2% or more, and / the core of this honeycomb structure object] is a porosity honeycomb structure object [large 2 micrometers or more] according to claim 1 to the pore diameter in this this periphery section to the porosity in said this periphery section.

[Claim 3] The porosity in the core of said honeycomb structure object is a porosity honeycomb structure object [large 3% or more] according to claim 1 or 2 to the porosity in said this periphery section.

[Claim 4] The pore diameter in the core of this honeycomb structure object is a porosity honeycomb structure object given in any 1 term of claims 1-3 large 3 micrometers or more to the pore diameter in this this periphery section.

[Claim 5] The filter of a porosity honeycomb structure object given in any 1 term of claims 1-4, or operation as catalyst support.

[Claim 6] Use a cordierite-ized raw material as the main raw material, and the Plastic solid of honeycomb structure is produced using the plastic matter which contains carbon more than 5 mass sections to this cordierite-ized raw material 100 mass section at least. It is the manufacture approach of a porosity honeycomb structure object of drying and calcinating this Plastic solid. The manufacture approach of the porosity honeycomb structure object characterized by carrying out the temperature up of the ambient temperature at the rate at which the carbon which exists in the core of this Plastic solid is burned down by Plastic solid core 1200-degree-C or more temperature of less than 1430 degrees C in case this Plastic solid is calcinated.

[Claim 7] The manufacture approach of the porosity honeycomb structure object according to claim 6 which carries out the temperature up of said ambient temperature in a 400-1150-degree C temperature requirement at the rate of 20-60 degrees C/hr.

[Claim 8] The manufacture approach of a porosity honeycomb structure object according to claim 6 or 7 of holding said ambient temperature in this temperature requirement in a 1150-1200-degree C temperature requirement for 5 hours or more.

[Claim 9] The manufacture approach of a porosity honeycomb structure object given in any 1 term of claims 6-8 using the plastic matter which contains said carbon below in 25 mass sections to said cordierite-ized raw material 100 mass section.

[Claim 10] The manufacture approach of a porosity honeycomb structure object given in any 1 term of claims 6-9 whose ambient atmospheres at the time of calcinating said Plastic solid are seven to oxygen density 17 volume % in 400-1150-degree C ambient temperature.

[Claim 11] Furthermore, the manufacture approach of a porosity honeycomb structure object given in any 1 term of claims 6-10 using the plastic matter which contains foaming resin under in 5 mass sections to said cordierite-ized raw material 100 mass section.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a porosity honeycomb structure object, its application, and its manufacture approach. It is related with the porosity honeycomb structure object which reduced pressure loss, and its manufacture approach, controlling distribution of porosity and a pore diameter and maintaining AISO static reinforcement in more detail. In addition, the porosity honeycomb structure object of this invention can be especially used preferably as the filter for emission gas purification, and catalyst support.

[0002]

[Description of the Prior Art] A close-up of the effect of the environment on car motor, the particulate matter especially discharged from a diesel power plant etc., or NOx is taken greatly recently, and use of a porosity honeycomb structure object is variously considered as an important means to remove such harmful matter.

[0003] For example, in the honeycomb structure object which has two or more through tubes divided by the porous septum, uptake and the honeycomb filter to remove are developed in the particulate matter in exhaust gas by making exhaust gas flow into each through tube which makes the structure which ***** (ed) in a mutually different location in respect of the both ends which a through tube punctures, and carries out opening to the end face of 1, and passing the septum of the honeycomb structure inside of the body compulsorily. Moreover, development is furthered also for the catalyst object of the honeycomb structure which made the catalyst which decomposes all septa as a new attempt which raises the purification engine performance, and decomposes HC and NOx as a porous body of high porosity support by increasing the amount of catalyst support.

[0004] On the other hand, in order to grasp such a porosity honeycomb structure object by fixed thrust so that a gap may not take place to metal casing and a honeycomb structure object even if it receives the continuous vibration from an engine etc. although it is grasped by metal casing etc. through grasping material in the case of use, the AISO static reinforcement which can bear this is required. If it is in recent years especially, the need of securing sufficient AISO static reinforcement is pointed out strongly, high porosity-ization of a honeycomb structure object progressing and filling the request of this raise in porosity from the request of pressure loss reduction from points, such as low fuel consumption and a high increase in power, or the request of the amount increase of catalyst support from the point of improvement in the emission-gas-purification engine performance. Moreover, if it is in the porosity honeycomb structure object installed in an exhaust gas path, the flow rate of exhaust gas increases in the central part of passage, and since the ease of flowing and HC of exhaust gas in the central part of the honeycomb structure object concerned, and the amount of NOx decomposition are large for whole pressure loss and the whole purification engine performance and it influences, the filter and catalyst object of structure which corresponded to the difference of flow rate distribution of such exhaust gas exactly are desired.

[0005] on the other hand, as a conventional porosity honeycomb structure object "The porosity is 60% or less 45% or more, the pore volume of 100 micrometers or more of the aperture is 10% or less of total pore volume, and it goes to the interior from the front face. The specific surface area of opening and all the pores to penetrate (Mm²/g), the honeycomb structure object which uptake time amount can be [object] long by considering as a configuration so that the relation to range" of

1000M+85N>=530 with the surface roughness (Nmum) in the filter front face may become, and can decrease the count of playback is indicated (patent reference 1).

[0006] Moreover, by supposing ", for porosity, the pore volume with a diameter of 2 micrometers or less is 0.015 or less cc/g at 55% or less 40% or more", even if it is the same collection efficiency and a pressure loss, the porosity ceramic honeycomb structure object with which uptake time amount becomes long sharply is indicated (patent reference 2).

[0007] The coefficient of thermal expansion between "25-800 degrees C Furthermore, less than [$0.3 \times 10^{-6} / \text{degree C}$], By porosity's being 55 - 80%, and an average pore diameter's being 25-40 micrometers, and the pore on the front face of a septum consisting of a 5-40 micrometers stoma and a 40-100-micrometer osculum, and making the number of the above-mentioned stomata into 5 - 40 time [of the number of the above-mentioned osculums]" The cordierite honeycomb structure object having the property of high collection efficiency, low voltage loss, and a low-fever expansion coefficient is indicated (patent reference 3).

[0008]

[Patent reference 1] The patent No. 2726616 official report [the patent reference 2] The patent No. 2578176 official report [the patent reference 3] JP,9-77573,A [0009] However, each of these honeycomb structure objects controlled pore distribution, and was not taken into consideration at all about the point of satisfying the opposite property of reduction of pressure loss, increase of the amount of catalyst support, and reservation of AISO static reinforcement to coincidence.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of an above-mentioned problem, can satisfy pressure loss and the opposite property of AISO static reinforcement to coincidence, and aims at offering a honeycomb structure object usable as a catalyst object from which HC, NOx, etc. in uptake, the filter to remove, or exhaust gas are decomposed, and the suitable porosity honeycomb structure object for the exhaust-gas purge especially installed in a combustion engine, for example, the particulate matter in exhaust gas, is removed, and its manufacture approach.

[0011]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly so that this invention person may solve an above-mentioned technical problem, when calcinating first the Plastic solid of the honeycomb structure which uses a cordierite-ized raw material as a principal component, although burning shrinkage of the Plastic solid was remarkable, it found out the phenomenon in which burning shrinkage hardly arose, out of this temperature requirement at the temperature (temperature of goods) of a 1000-1200-degree C Plastic solid. and the carbon which this invention person repeats research further and exists in the core of a Plastic solid, using carbon as ostomy material -- the temperature of the core of a Plastic solid -- the account of a top -- by controlling the programming rate of a firing environments, it is the central part which influences reduction of pressure loss greatly, the knowledge that a honeycomb structure object with big pore diameter and porosity can be acquire is acquire, and it came to complete this invention so that it may not be burn down until it exceeds this temperature requirement.

[0012] That is, according to this invention, it is a porosity honeycomb structure object equipped with a septum with a% [of porosity which makes cordierite the main crystal phase] of 40 - 75, and an average pore diameter of 10-50 micrometers, and the porosity honeycomb structure object characterized by the porosity and pore diameter in a core of the honeycomb structure object concerned being larger than the porosity and pore diameter in this periphery section is offered. Here, among this specification, a "core" means the septum part in the location nearest to the medial-axis middle point or the middle point concerned of a honeycomb structure object or a Plastic solid, and the "periphery section" means the perpendicular and located in periphery side most septum part to the medial axis concerned from the medial-axis middle point of a honeycomb structure object or a Plastic solid. In addition, although the honeycomb structure object of this invention specifies porosity and a pore diameter about a "core", the field where porosity and a pore diameter are bigger than the periphery section has fixed breadth from a core. Moreover, especially in this specification, it removes, in case there is a notice, and porosity and a pore diameter mean average porosity and an average pore diameter, respectively.

[0013] In this invention, it is desirable that the porosity in the core of a honeycomb structure object is large 2% or more to the porosity in the periphery section of a honeycomb structure object, and a thing large 3% or more is more desirable. Moreover, it is desirable that the pore diameter in the core of a honeycomb structure object is large 2 micrometers or more to the pore diameter in the periphery section of a honeycomb structure object, and a thing large 3 micrometers or more is more desirable.

[0014] According to this invention, a cordierite-ized raw material is used as the main raw material. At least moreover, carbon The Plastic solid of a honeycomb structure object is produced using the plastic matter contained more than 5 mass sections to the cordierite-ized raw material 100 mass section. It is the manufacture approach of a porosity honeycomb structure object of drying and calcinating the acquired Plastic solid. In case the Plastic solid concerned is calcinated, the manufacture approach of the porosity honeycomb structure object characterized by carrying out the temperature up of the ambient temperature at the rate at which the carbon which exists in the core of a Plastic solid is burned down within the limits of Plastic solid core 1200-degree-C or more temperature [less than 1430 degree-C] is offered.

[0015] In this invention, although it changes also with classes of carbon using ambient temperature, it is usually desirable to carry out the temperature up of the 400-1150-degree C temperature requirement at the rate of 20-60 degrees C/hr.

[0016] Moreover, after ambient temperature reaches 1150 degrees C, it is desirable to hold in this temperature requirement to a 1150-1200-degree C temperature requirement for 5 hours or more.

[0017] Moreover, it is desirable to produce the Plastic solid of honeycomb structure by the manufacture approach of this invention using the plastic matter which contains carbon below in 25 mass sections to the cordierite-ized raw material 100 mass section at least, and it is more more desirable still to produce the Plastic solid of honeycomb structure using the plastic matter which contains foaming resin under in 5 mass sections to the cordierite-ized raw material 100 mass section. Moreover, as for the furnace atmosphere at the time of calcinating a Plastic solid, in at least 400-1150-degree C ambient temperature, it is desirable to make an oxygen density into seven to 17 volume %.

[0018] Here, drawing 1 explains the relation between the programming rate in the case of the baking process in the manufacture approach of this invention, and pore formation. In addition, drawing 1 is a baking process in the operation gestalt of 1 of this invention, it is the graph which shows a firing environments and the temperature up condition of a honeycomb structure core, and a continuous line shows the temperature of a Plastic solid core among drawing, and a dotted line shows ambient temperature. Moreover, the temperature of a Plastic solid core inserts R thermocouple from a through tube, is located in a Plastic solid core, and is measured.

[0019] Carbon which ambient temperature contains as ostomy material by the manufacture approach of this invention as shown in drawing 1 (in drawing 1) the example using graphite is shown. Temperature which can burn (all over drawing, about 600 degrees C is equivalent to this temperature.) Although the temperature of a Plastic solid core will become higher than ambient temperature if it reaches, combustion of the carbon contained as ostomy material starts, and this shows that the temperature inside a Plastic solid is rising by it. If the temperature of a Plastic solid amounts to 1000-1200 degrees C by raising ambient temperature further, although it has not appeared in a graph, in the Plastic solid which consists of a cordierite-ized raw material, burning shrinkage becomes the most remarkable. Under the present circumstances, like the example of drawing 1 , although a pore diameter will be contraction-ized by burning shrinkage if carbon is already burned down and pore is formed, if carbon still remains, it will be maintained while the pore diameter has been a path of carbon, and will change. Furthermore, if ambient temperature is raised, the temperature of a Plastic solid exceeds 1200 degrees C, the burning shrinkage about a Plastic solid will become small and carbon will be burned down at this time, the same pore will be substantially formed with the path which carbon had from the first. Therefore, carbon is already burned down before 1000 degree C, and it becomes a diameter of an osculum from the pore which the path contraction-ized. If the carbon in a Plastic solid is burned down completely, in the part (a graph shows a core.), the time of becoming a peak once and appearing at the time of the completion of carbon destruction by fire, (it having appeared in drawing 1 in the 1200-1300-degree C temperature requirement.) will actualize as the temperature of a Plastic solid falls rapidly after that, it results in

ambient temperature or the temperature not more than it and it is shown by 1200-1300 degrees C all over drawing. And if it laps with 1000-1200 degrees C from which the temperature in which such a rapid temperature change appears becomes the most remarkable [the burning shrinkage of a Plastic solid], burning shrinkage will be reinforced and it will keep even in the situation of a baking piece very much. So, in this invention, pore [that it continues being the path which carbon had] is formed in the core, avoiding the situation of a baking piece, as it becomes 1200 degrees C or more about Plastic solid temperature in case the carbon of the peak temperature which controlled and mentioned the programming rate of a firing environments above, i.e., a Plastic solid core, is burned down. In addition, carbon has many which carbon tends to be burned down, are burned down by comparatively low temperature, and form pore from a center section including a core in the periphery section of the Plastic solid in a more nearly aerobic environment. Therefore, by subsequent burning shrinkage, that by which the path is contraction-ized will increase and a difference will be produced in porosity and a pore diameter in a center section and the periphery section.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained concretely.

[0021] 1. The porosity honeycomb structure object of porosity honeycomb structure object this invention is equipped with a septum with a% [of porosity which makes cordierite the main crystal phase] of 40 - 75, and an average pore diameter of 10-50 micrometers, and the porosity and pore diameter of the septum concerned are characterized by being larger than this periphery section in the core of a honeycomb structure object.

[0022] While this secures the AISO static reinforcement of extent called for in the case of grasping to a case, reduction of pressure loss and improvement in the purification engine performance can be attained effectively. That is, since a pore diameter and porosity are smaller than a core, even if the periphery section has the same pore diameter as the whole structure, it can consider as a stronger honeycomb structure object to the impact by the deficit of the peripheral wall by the physical impact until AISO static reinforcement is large compared with what does not have a difference in the pore diameter in the periphery section and a core and it attaches in offgas treatment equipment, and the vibration after wearing. And though the amount of catalyst support of a core can be made [more] and it has the above-mentioned AISO static reinforcement in a core with most flow rates of exhaust gas while being able to reduce pressure loss since a pore diameter and porosity are large, the purification engine performance as the whole can be raised more.

[0023] In this invention, the porosity of a septum is made into 40 - 75% because increase of pressure loss becomes it remarkable that the porosity of a septum is less than 40%, and reduction of AISO static reinforcement will become remarkable on the other hand, if the porosity of a septum exceeds 75%. For this reason, in this invention, it is desirable that it is 50 - 75%, as for the porosity of the whole septum, it is more desirable that it is 57 - 70%, and it is desirable that it is especially 65 - 70%.

[0024] Moreover, especially the thing for which the effectiveness of reducing pressure loss is a big point, it is more desirable it being desirable being the core of a honeycomb structure object and enlarging 2% or more to the periphery section of a honeycomb structure object, and enlarging 3% or more, and the porosity of a septum is enlarged 5% or more in this invention is desirable. That is, as porosity of a core, it is 68 - 75% more preferably 55 to 73% 52 to 72%. Of course, naturally fluctuation of some of above-mentioned porosity of the core by manufacture conditions is in tolerance, if the porosity of the whole septum is within the limits of the above.

[0025] Moreover, in this invention, although there is especially no limit about the mode of change of the porosity from the periphery section to a core, it is desirable that porosity is changing from the periphery section to the core continuously at the point that thermal shock resistance is large. Moreover, as for the porosity in this case, it is desirable that the variation of a before [the septum which forms the cel located in one third from a periphery to / from the point of effective reduction of pressure loss / a medial axis of die length] occupies 30% or more of the whole variation, and especially its thing for which 50% or more of the whole variation is occupied is desirable.

[0026] It is because reduction of collection efficiency will become remarkable on the other hand if it becomes that the average pore diameter of a septum is less than 10 micrometers easy to produce

increase of pressure loss at an early stage by the blinding of pore in this invention to have set the average pore diameter of a septum to 10-50 micrometers and the average pore diameter of a septum exceeds 50 micrometers on the other hand. For this reason, in this invention, it is desirable to set the average pore diameter of a septum to 15-40 micrometers, it is more desirable to be referred to as 20-35 micrometers, and especially the thing set to 25-30 micrometers is desirable.

[0027] Moreover, in this invention, it is desirable that the pore diameter of a septum is the core of a honeycomb structure object, and is large 2 micrometers or more to the periphery section of a honeycomb structure object, the effectiveness of reducing pressure loss is a big point, and especially a thing large 5 micrometers or more is [a thing large 3 micrometers or more is more desirable, and] desirable. That is, as a pore diameter of a core, 17-42-micrometer 12-52 micrometers are 25-37 micrometers more preferably. Of course, naturally fluctuation of some of above-mentioned pore diameters of the core by manufacture conditions is in tolerance, if the average pore diameter of the whole septum is within the limits of the above.

[0028] Moreover, in this invention, although there is especially no limit about change of the pore diameter from the periphery section to a core, it is desirable that the pore diameter is changing from the periphery section to the core continuously at the point that thermal shock resistance is large. Moreover, as for the pore diameter in this case, it is desirable that variation until it forms the cel located in one third from a periphery to [from the field of effective reduction of pressure loss] a medial axis of die length occupies 30% or more of the whole variation, and especially its thing for which 50% or more of the whole variation is occupied is desirable.

[0029] Next, in this invention, everything but making the principal component of a septum into cordierite may not have especially a limit, and which things, such as orientation, non-orientation, alpha crystalline substance, and beta crystalline substance, are sufficient as the cordierite concerned.

[0030] Moreover, other crystal phases, such as a mullite, zircon, aluminum titanate, clay bond silicon carbide, a zirconia, a spinel, an indialite, Safi Lynn, corundum, or a titania, may be contained, and these crystal phases may be independent one sort or a thing which contains two or more sorts in coincidence.

[0031] But as for the ingredient which sets to this invention and constitutes a septum from a point of improvement in the thermal shock resistance at the time of elevated-temperature use, it is desirable that the coefficient of thermal expansion in 40-800 degrees C is less than [1.0×10^{-6} / degree C].

[0032] Moreover, in this invention, there may not be especially a limit about the configuration of a honeycomb structure object, either, for example, any, such as a configuration where the side face of the cylinder of a perfect circle or an ellipse, the prisms whose configurations of an end face are the polygons of a trigonum, a rectangular head, etc., these cylinders, and a prism curved into the character of **, are sufficient as the configuration of an end face. Moreover, there may not be especially a limit about the configuration of a through tube, either, for example, any, such as polygons, such as a rectangular head and eight angles, a perfect circle, or an ellipse, are sufficient as a cross-section configuration.

[0033] Moreover, the honeycomb structure object of this invention can be used as a honeycomb filter by considering as the structure which ***** (ed) two or more through tubes which carry out opening to an emission close side edge side and an exhaust gas discharge side edge side in a mutually different location in respect of both ends. Under the present circumstances, about the ingredient of ***** material, ***** conditions, etc., there is especially no limit and it is usually easy to be applied.

[0034] Moreover, it can also consider as a monolith honeycomb catalyst object by supporting a catalyst to the septum of the porosity of a honeycomb structure object. When using as catalyst support, as for the thickness of 6 - 1500 cel / inch² (0.9 - 233 cel / cm²), and a septum, it is [a cel consistency] desirable to consider as the range of 50-2000 micrometers (about two to 79 mil). Moreover, although the die length of the shaft orientations (exhaust gas flow direction) of honeycomb support changes also with applications, it is usually 100-250mm preferably 60-300mm.

[0035] Moreover, an adsorption layer may be prepared in this honeycomb support, and the alumina which has high specific surface area, and the thing which uses a zeolite as a principal component are usually suitably used for it. Although any of a natural article and synthetic compounds are sufficient as a zeolite and especially a class is not limited, it is thermal resistance, endurance, and a

hydrophobic point, and 40 or more things are suitably used for a Si/aluminum ratio. Specifically, ZSM-5, USY, beta-zeolite, Silicalite, metasilicate, etc. can use it suitably.

[0036] Moreover, a honeycomb structure object may be made to support a catalyst component directly, and an adsorption layer may be made to support it.

[0037] In addition, the porosity honeycomb structure object of this invention explained above can be manufactured by the approach described below.

[0038] 2. By the manufacture approach of the porosity honeycomb structure object of manufacture approach this invention of a porosity honeycomb structure object, first, use a cordierite-ized raw material as the main raw material, and produce the Plastic solid of honeycomb structure as ostomy material using the plastic matter which contains carbon at least.

[0039] What usually blended source components of an alumina (aluminum $2O_3$), such as source components of a magnesia (MgO), such as source components of a silica (SiO_2), such as a kaolin, talc, a quartz, fused silica, or a mullite, talc, or a magnesite, and a kaolin, an aluminum oxide, or an aluminum hydroxide, as a cordierite-ized raw material used for this invention so that it might become the theoretical presentation of a cordierite crystal can be mentioned. However, the thing which shifted the theoretical presentation concerned intentionally depending on the application, or the thing which contained a mica, a quartz, Fe_2O_3 , CaO, Na_2O , or K_2O as an impurity may be used. Moreover, the porosity and pore diameter of a honeycomb structure object which are obtained may be controlled by controlling the class or its rate of a compounding ratio of the raw material made to constitute, or controlling about the particle size of various raw materials, maintaining the theoretical presentation concerned.

[0040] As carbon made to contain as ostomy material in this invention, graphite, activated carbon, etc. can be mentioned, for example. Moreover, graphite can be used as an ostomy agent burned at 600-1200 degrees C, and activated carbon can be used as an ostomy agent burned at 400-1200 degrees C. Moreover, carbon is twisted and a plastic matter is made to contain it more than 10 mass % preferably especially more than 7 mass % more than 5 mass % in this invention.

[0041] Since it becomes difficult to make the carbon which exists in the core of a Plastic solid burned down above 1200 degrees C even if it controls the programming rate at the time of baking as the carbon made to contain as ostomy material is under 5 mass %, the problem of being unable to make the porosity and pore diameter of a honeycomb structure core increasing from this periphery section, or producing a baking piece will be produced.

[0042] However, when performing dielectric drying in the case of a desiccation process, it is desirable to make carbon contain below by 25 mass % from on the need of making it conductivity not become superfluous, it is more desirable to make it contain below by 23 mass %, and especially the thing made to contain below by 21 mass % is desirable.

[0043] In this invention, other ingredients may be made to contain as ostomy material, for example, foaming resin, foaming resin [finishing / foaming], wheat flour, starch, phenol resin, a polymethyl methacrylate, polyethylene, or polyethylene terephthalate can be mentioned.

[0044] It is desirable at the point that the little honeycomb structure object of high porosity can be acquired especially since the foaming resin [finishing / foaming] of an acrylic microcapsule etc. is hollow from the start.

[0045] But if the foaming resin burned down by low temperature from carbon is added so much, it will become the environment of a temperature up where pore is comparatively formed in a low-temperature phase, and carbon tends to burn, and control of a programming rate will become difficult. Therefore, as for foaming resin, it is desirable to make it contain under by 5.0 mass % in a plastic matter, and it is more desirable to make it contain below by 3.0 mass %.

[0046] Other additives can be made to contain, for example, a binder, a dispersant, etc. may be made to contain in this invention if needed.

[0047] Moreover, as a binder, the hydroxypropyl methylcellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, carboxyl methyl cellulose, or polyvinyl alcohol can be mentioned, and ethylene glycol, a dextrin, fatty-acid soap, or polyalcohol can be mentioned as a dispersant, for example.

[0048] in addition, each [these] additive is independent one sort according to the purpose -- or two or more sorts can be combined and it can use.

[0049] In this invention, although there is especially no limit about the production approach of a

plastic matter, it can knead after supplying the binder 3 added by all the ostomy material 5 containing carbon - 40 mass sections, water 10 - 40 mass sections, and the list, for example to the cordierite-ized raw material 100 mass section if needed - 5 mass sections, and a dispersant 0.5 - 2 mass sections, and can produce.

[0050] Moreover, it is desirable to carry [as an approach of producing the Plastic solid of honeycomb structure using the obtained plastic matter,] out by the extrusion-molding method at the point which is made to carry out orientation of the cordierite crystal, and is made to low-fever expansibility especially while continuous molding is easy, for example, although an extrusion-molding method, an injection-molding method, or a press-forming method can be mentioned.

[0051] As the desiccation approach of a Plastic solid, for example, hot air drying, microwave desiccation, dielectric drying, reduced pressure drying, a vacuum drying, or freeze drying can be mentioned, and it is desirable quick and to perform the whole at the desiccation process which is the point which can be dried to homogeneity and combined hot air drying, and microwave desiccation or dielectric drying especially.

[0052] Next, in this invention, it is the rate at which the carbon which exists the Plastic solid after desiccation in the core of the Plastic solid concerned is burned down by 1200 degrees C or more less than 1430 degrees C at Plastic solid core temperature, and the temperature up of the ambient temperature is carried out, and it is calcinated.

[0053] As already stated, in the programming rate with which the carbon which exists in the core of a Plastic solid is burned down by less than 1200 degrees C, the pore of a septum [in / in the honeycomb structure object acquired / the concentricity section and this periphery section] will become a diameter of said, or a baking piece may be produced and the use as a filter of a honeycomb structure object may become difficult. In the programming rate which is not burned down in addition on the other hand even if the carbon which exists in the core of a Plastic solid exceeds 1430 degrees C, the cordierite which constitutes a septum will fuse and will produce lock out of pore, the baking piece of a septum, etc. on the honeycomb structure object acquired.

[0054] Here, it is necessary to determine synthetically in consideration of factors, such as a class of the content of carbon, the oxygen content of a firing environments, and other ostomy material and a content, and magnitude of a Plastic solid, about how the ambient atmosphere programming rate in which the carbon which exists in the core of a Plastic solid is burned down by 1200 degrees C or more less than 1430 degrees C at the temperature of a Plastic solid core is determined.

[0055] For example, since all carbon tends to be burned down before the temperature of a Plastic solid core results in 1200 degrees C when there are few contents of carbon, it is necessary to make quick an ambient atmosphere programming rate until the temperature of a Plastic solid core results in 1200 degrees C or more. Since similarly destruction by fire of carbon is promoted when making [many] the oxygen content of a firing environments, it is necessary to make quick an ambient atmosphere programming rate until the temperature of a Plastic solid core results in 1200 degrees C or more.

[0056] Furthermore, since there are few oxygen supplies in a core when the slack Plastic solid for baking is large, it is necessary to make late conversely an ambient atmosphere programming rate until the temperature of a Plastic solid core results in 1200 degrees C or more.

[0057] On the other hand, since it is 300-400 degrees C with the temperature lower than carbon to which the foaming resin concerned is burned down as other ostomy material when for example, foaming resin is made to contain, at the temperature at which carbon begins to be burned down, pore is already formed of destruction by fire of foaming resin, and the environment where destruction by fire of carbon is easy to be promoted is formed. Therefore, it is necessary to make an ambient atmosphere programming rate quick, so that there are many the contents, when foaming resin etc. is made to contain as other ostomy material.

[0058] But what is necessary is to choose suitably the ambient atmosphere programming rate in 400-1150 degrees C, and just to usually calcinate it in consideration of the magnitude of a Plastic solid, the class of ostomy material, an amount, etc., within the limits of 20-60 degrees C/hr.

[0059] However, when, producing 57 - 61% of porosity, and the honeycomb structure object of dimension $\phi 190.5 \text{ mm} \times \text{L}203.2 \text{ mm}$ - $\phi 266.7 \text{ mm} \times \text{L}305.0 \text{ mm}$ to the cordierite-ized raw material 100 mass section for example, using the raw material which made the activated carbon 10 mass

section and the foaming resin 2 mass section contain, it is desirable to calcinate the ambient atmosphere programming rate in 400-1150 degrees C as 30-35 degrees C/hr (for it to be the case where it calcinates with the same programming rate.). Furthermore, when producing the big honeycomb structure object of dimension $\phi 305.0 \text{ mm} \times \text{L}356.0 \text{ mm}$, it is desirable to calcinate the ambient atmosphere programming rate in 400-1150 degrees C as 20-30 degrees C/hr.

[0060] Moreover, when, producing 65 - 70% of porosity, and the honeycomb structure object of dimension $\phi 144.0 \text{ mm} \times \text{L}152.0 \text{ mm}$ to the cordierite-ized raw material 100 mass section for example, using the raw material which made the activated carbon 10 mass section, and foaming resin 2.2 - the 2.6 mass sections contain, it is desirable to calcinate the ambient atmosphere programming rate in 400-1150 degrees C as 50-90 degrees C/hr (for it to be the case where it calcinates with the same programming rate.). In addition, although it is good also as the above-mentioned programming rate at 400-1150-degree C ambient temperature when replacing with activated carbon and using graphite as ostomy material, it can also consider as the above-mentioned programming rate by 600-1150-degree C ambient temperature.

[0061] Moreover, change of the porosity from a periphery to the direction of a medial axis and a pore diameter can be changed a lot near a periphery by making an ambient atmosphere programming rate quick, and can be changed from the periphery section to a core gently-sloping by making an ambient atmosphere programming rate late.

[0062]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited at all by these examples.

[0063] 1. The approach shown below about the honeycomb structure object acquired in the example and the example of a comparison which carry out the evaluation approach after-mentioned estimated.

[0064] (1) As shown in pore diameter drawing 2, to the middle point concerned to the septum part (henceforth a "core") which approaches most the middle point A or the middle point concerned of a medial axis X of a honeycomb structure object, and is located in it, and the medial axis, it was perpendicular and the pore diameter was measured using the mercury pressure close type porosimeter by the microphone ROMERI tex company about the septum (henceforth the "periphery section") most located in the peripheral face side B.

[0065] (2) About the core of a porosity honeycomb structure object, and the periphery section, the total pore volume was measured using the mercury pressure close type porosimeter by the microphone ROMERI tex company, true specific gravity of cordierite was carried out in 2.52g/cc, and porosity was calculated from the total pore volume.

[0066] (3) The pressure welding of the bore $\phi 215 \text{ mm}$ ring is carried out, the soot which made it generate with a soot generator was flowed within the limits of $\phi 215.0 \text{ mm}$ of a honeycomb structure object through this ring, and the both-ends side of the honeycomb structure object acquired in soot uptake pressure-loss ****, each example, and the example of a comparison was made to carry out uptake of the 33g soot.

[0067] Subsequently, after the honeycomb structure object had carried out uptake of the soot, the differential pressure before and behind a sink and a honeycomb structure object was measured for the air of 6.2Nm³/min, and the pressure loss in the condition of having carried out uptake of the soot was evaluated.

[0068] (4) Whenever [AISO static strong], first, with the metal plate of a honeycomb structure object and the diameter of said, the both ends of a honeycomb structure object were covered, and after fixing a metal plate by the honeycomb structure object and the rubber tube of the diameter of said, the rubber tape was stuck on the rubber tube concerned and the outskirts of it, and further, it sealed so that water might not enter.

[0069] Next, water pressure was raised and the damaged water pressure estimated AISO static reinforcement (Mpa) until it sank the honeycomb structure object underwater and the honeycomb structure object was damaged in this condition.

[0070] (5) Where canning of the catalyst object which supported the catalyst on the honeycomb structure object acquired in pressure loss R/C each example and the example of a comparison is carried out to a metal case, the 13m³/min style of the 400-degree C air was carried out, the

differential pressure before and behind a honeycomb structure object was measured, and this was made into pressure loss A1. Moreover, it measured similarly about what is not supporting the catalyst with the same honeycomb structure object, and this was made into pressure loss A2. $100 \times (A1 - A2) / A2$ was calculated, and it considered as the pressure loss R/C.

[0071] (6) The purification effectiveness of HC was evaluated using the 5l. diesel power plant using the catalyst object by which canning was carried out to the metal case used for the emission-gas-purification effectiveness above-mentioned pressure loss measurement. HC concentration B-2 in the HC concentration B1 in a sink and the exhaust gas before introducing into a catalyst object and the exhaust gas after catalyst object passage was measured for the exhaust gas from an engine on the catalyst object of honeycomb structure, $100 \times (B1 - B2) / B1$ was calculated, and it considered as emission-gas-purification effectiveness.

[0072] 2. As shown in an example and the example of a comparison, and a list No.1 of those evaluation result (example 1) table 1, it mixed at a rate of talc (mean particle diameter of 21 micrometers) 39.8 mass %, kaolin (mean particle diameter of 11 micrometers) 18.5 mass %, alumina (mean particle diameter of 7 micrometers) 14.0 mass %, aluminum-hydroxide (mean particle diameter of 2 micrometers) 15.2 mass %, and silica (mean particle diameter of 25 micrometers) 12.5 mass %, and the cordierite-ized raw material was adjusted.

[0073] Subsequently, to this cordierite-ized raw material 100 mass section, the carbon (graphite) (53 micrometers of mean diameters) 10.0 mass section, the foaming resin (50 micrometers of mean diameters) 2.0 mass section, the binder 4 mass section, the surfactant 0.5 mass section, and the water 31 mass section were supplied to the kneading machine, it kneaded for 60 minutes, and the plastic matter was obtained.

[0074] Subsequently, the obtained plastic matter was supplied and kneaded to the vacuum kneading machine, the cylinder-like plastic matter was produced, this plastic matter was supplied to the extrusion-molding machine, and it fabricated in the shape of a honeycomb. Moreover, the bone dry of this Plastic solid was carried out by hot air drying after dielectric drying, and the both-ends side was cut in the predetermined dimension.

[0075] Subsequently, the through tube in the desiccation object of the shape of this honeycomb was *****ed in the location where through tubes differ mutually in respect of the both ends which carry out opening by the slurry which consists of a cordierite-ized raw material of the same presentation.

[0076] At the last, the firing environments was calcinated for the oxygen density to the temperature schedule which makes the range of 10 - 15 volume %, and is shown in No.1 of Table 2, and the honeycomb structure object (honeycomb filter) of size: $\phi 229.0 \text{ mm} \times L305.0 \text{ mm}$, septum thickness: 300 micrometer, and cel consistency: 300 cel / inch² ($46.5 \times 10^{-2} / \text{mm}^2$) was acquired at it in the 600-1150-degree C temperature requirement.

[0077] (Example 2) To the temperature schedule shown in No.2 of Table 2, the honeycomb structure object (honeycomb filter) was acquired like the example 1 except having calcinated the Plastic solid.

[0078] (Example 1 of a comparison) To the temperature schedule shown in No.3 of Table 2, the honeycomb structure object (honeycomb filter) was acquired like the example 1 except having calcinated the Plastic solid.

[0079] As shown in No.2 of Table 1, the silica with a mean particle diameter of 35 micrometers was used, (Example 2 of a comparison) As opposed to the cordierite-ized raw material 100 mass section And the carbon (graphite) 20.0 mass section, The foaming resin 1.5 mass section, the binder 4 mass section, the surfactant 0.5 mass section, and the water 34 mass section were supplied to the kneading machine, and the honeycomb structure object (honeycomb filter) was acquired like the example 1 except having kneaded for 60 minutes and having obtained the plastic matter.

[0080] As shown in No.2 of Table 1, the silica with a mean particle diameter of 35 micrometers was used, (Example 3) As opposed to the cordierite-ized raw material 100 mass section And the carbon (graphite) 20.0 mass section, To the temperature schedule shown in having supplied the foaming resin 1.5 mass section, the binder 4 mass section, the surfactant 0.5 mass section, and the water 34 mass section to the kneading machine, having kneaded for 60 minutes, and having obtained the plastic matter, and a list No.2 of Table 2 The honeycomb structure object (honeycomb filter) was acquired like the example 1 except having calcinated the Plastic solid.

[0081] As shown in No.2 of Table 1, the silica with a mean particle diameter of 35 micrometers was used, (Example 3 of a comparison) As opposed to the cordierite-ized raw material 100 mass section And the carbon (graphite) 20.0 mass section, To the temperature schedule shown in having supplied the foaming resin 1.5 mass section, the binder 4 mass section, the surfactant 0.5 mass section, and the water 34 mass section to the kneading machine, having kneaded for 60 minutes, and having obtained the plastic matter, and a list No.3 of Table 2 The honeycomb structure object (honeycomb filter) was acquired like the example 1 except having calcinated the Plastic solid.

[0082] As shown in No.3 of Table 1, the silica with a mean particle diameter of 35 micrometers was used, (Example 4) As opposed to the cordierite-ized raw material 100 mass section And the carbon (graphite) 5.0 mass section, To the temperature schedule shown in having supplied the foaming resin 3.0 mass section, the binder 4 mass section, the surfactant 0.5 mass section, and the water 30 mass section to the kneading machine, having kneaded for 60 minutes, and having obtained the plastic matter, and a list No.4 of Table 2 The honeycomb structure object (honeycomb filter) was acquired like the example 1 except having calcinated the Plastic solid.

[0083] As shown in No.3 of Table 1, the silica with a mean particle diameter of 35 micrometers was used, (Example 4 of a comparison) As opposed to the cordierite-ized raw material 100 mass section And the carbon (graphite) 5.0 mass section, To the temperature schedule shown in having supplied the foaming resin 3.0 mass section, the binder 4 mass section, the surfactant 0.5 mass section, and the water 30 mass section to the kneading machine, having kneaded for 60 minutes, and having obtained the plastic matter, and a list No.3 of Table 2 The honeycomb structure object (honeycomb filter) was acquired like the example 1 except having calcinated the Plastic solid.

[0084] As shown in No.3 of Table 1, the silica with a mean particle diameter of 35 micrometers was used, (Example 5 of a comparison) As opposed to the cordierite-ized raw material 100 mass section And the carbon (graphite) 5.0 mass section, To the temperature schedule shown in having supplied the foaming resin 3.0 mass section, the binder 4 mass section, the surfactant 0.5 mass section, and the water 30 mass section to the kneading machine, having kneaded for 60 minutes, and having obtained the plastic matter, and a list No.1 of Table 2 The honeycomb structure object (honeycomb filter) was acquired like the example 1 except having calcinated the Plastic solid.

[0085]

[Table 1]

調合組成

No.	コーディエライト化原料(質量%)					カーボン (質量部)	発泡樹脂 (質量部)	水 (質量部)	ハインダー (質量部)	界面活性剤 (質量部)
	タルク	カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	シリカ					
1	39.8(21)	18.5(11)	14.0(7)	15.2(2)	12.5(25)	10.0(53)	2.0(50)	31	4	0.5
2	39.8(21)	18.5(11)	14.0(7)	15.2(2)	12.5(35)	20.0(53)	1.5(50)	34	4	0.5
3	39.8(21)	18.5(11)	14.0(7)	15.2(2)	12.5(35)	5.0(53)	3.0(50)	30	4	0.5

括弧内:平均粒子径(μm)

[0086]

[Table 2]

焼成条件(1)

No.	昇温気昇温度度($^{\circ}\text{C}/\text{hr}$)												昇温気冷却速度($^{\circ}\text{C}/\text{hr}$)		焼成時間(hr)
	RT~200	~300	~800	~900	~1000	1000	~1150	~1200	~1300	~1400	~1425	1425	~1200	~100	
1	30	4	10	35	35	0	35	5	70	50	20	7	50	200	108.4
2	30	4	10	20	20	0	20	5	70	50	20	7	50	200	120.2
3	30	4	10	20	10	10	50	50	70	50	20	7	50	200	121.7
4	30	4	10	60	60	0	60	5	70	50	20	7	50	200	101.8

[0087] (Evaluation result) In addition, although not shown especially all over Table 3, in each example and the example of a comparison, it was the range which is satisfactory practically with 95 - 98% about soot collection efficiency.

[0088] (1) Examples 1 and 2, example of comparison 1 these examples, and the example of a comparison are different using the plastic matter which all contains the carbon (graphite) 10.0 mass section and the foaming resin 2.0 mass section to the cordierite-ized raw material 100 mass section at the point calcinated to the temperature schedule shown in No.1-3 of Table 2 in common with the

point of having manufactured the honeycomb structure object (honeycomb filter), respectively.

[0089] As shown in Table 3, in the example 1 calcinated with the ambient atmosphere programming rate of 35 degrees C/hr, even 600-1150 degrees C In the example 2 calcinated with the ambient atmosphere programming rate of 20 degrees C/hr, even 1290 degrees C (temperature of a Plastic solid core), and 600-1150 degrees C The honeycomb structure object was able to be acquired without having burned out all carbon (graphite) and each producing a baking piece with 1220 degrees C (temperature of a Plastic solid core), at 1200 degrees C or more less than 1430 degrees C. The pore diameter and porosity of a core were moreover, all large [the acquired honeycomb structure object] 2% or more 2 micrometers or more respectively to the periphery section. For this reason, although AISO static reinforcement was as large as 2.9 or more Mpas, soot uptake pressure loss was as small as 5.9 or less kpas. The pore diameter and porosity of a core were [as opposed to / at the example 1 with the especially quick ambient atmosphere programming rate to 600-1150 degrees C / the periphery section] as large as 5 micrometers and 5% respectively, and soot uptake pressure loss was also as small as especially 5.2kpa(s).

[0090] Even 600-900 degrees C even for 20 degrees C/hr and 900-1000 degrees C On the other hand, 10 degrees C/hr, In the example 1 of a comparison calcinated with an ambient atmosphere programming rate which is called maintenance, and which is generally performed at 1000 degrees C for 10 hours It was not what the carbon of a Plastic solid core is burned out, and a baking piece is accepted in the acquired honeycomb structure object, and can be equal to practical use as a filter at 1160 degrees C (temperature of a Plastic solid core).

[0091] Moreover, about the honeycomb structure object acquired in the example 1, as shown in drawing 5 , the pore diameter and porosity of a septum were perpendicularly measured from the middle point A of a medial axis (core) to the medial axis in the location in every 28.6mm. Consequently, as shown in drawing 6 and drawing 7 , porosity and a pore diameter were changing from the periphery section to the core continuously, it is even the septum which forms the cel located in one third from a periphery to a medial axis of die length, and the whole variation was large 69% 71%, respectively.

[0092] (2) An example 3 and the example 2 of a comparison, 3 these examples, and the example of a comparison The plastic matter in which all contain the carbon 20.0 mass section and the foaming resin 1.5 mass section to the cordierite-ized raw material 100 mass section (it is the plastic matter in which carbon cannot be burned down easily until it becomes an elevated temperature from the example 1 grade mentioned above.) It uses and is different at the point calcinated to the temperature schedule shown in No.1-3 of Table 2 in common with the point of having manufactured the honeycomb structure object (honeycomb filter), respectively.

[0093] As shown in Table 3, the honeycomb structure object was able to be acquired in the example 3 which calcinated even 600-1150 degrees C with the ambient atmosphere programming rate of 20 degrees C/hr, without having burned down the carbon of a Plastic solid core and producing a baking piece at 1350 degrees C (temperature of a Plastic solid core), and 1200 degrees C or more less than 1430 degrees C. Moreover, 7 micrometers, and 6% and a range had [the acquired honeycomb structure object] very large pore diameter and porosity of a core to the periphery section. For this reason, although AISO static reinforcement was as large as 2.9Mpa(s), soot uptake pressure loss was very as small as 5.0kpa(s).

[0094] On the other hand, in the example 2 of a comparison which calcinated even 600-1150 degrees C with the ambient atmosphere programming rate of 35 degrees C/hr, the carbon of a Plastic solid core was burned down by temperature of 1445 degrees C (temperature of a Plastic solid core), and 1430 degrees C or more which is the melting point of cordierite, and the acquired honeycomb structure object was not what produces a baking piece by melting of a septum and can be equal to practical use as a filter. Moreover, in 20 degrees C/hr and the example 3 of a comparison which calcinated even 900-1000 degrees C with an ambient atmosphere programming rate which is called maintenance, and which is generally performed conventionally at 10 degrees C/hr and 1000 degrees C for 10 hours, the carbon of a Plastic solid core was burned down by 1135 degrees C (temperature of a Plastic solid core) even in 600-900 degrees C, and the baking piece was accepted in the honeycomb structure object acquired too.

[0095] (3) An example 4 and the example 4 of a comparison, 5 these examples, and the example of a

comparison The plastic matter in which all contain the carbon 5.0 mass section and the foaming resin 3.0 mass section to the cordierite-ized raw material 100 mass section (it is the plastic matter in which carbon tends to be burned down by low temperature from the example 1 grade mentioned above.) It uses and is different at the point calcinated to the temperature schedule shown in No.1 shown in Table 2 in common, respectively, and 3 and 4 with the point of having manufactured the honeycomb structure object (honeycomb filter).

[0096] As shown in Table 3, the honeycomb structure object was able to be acquired in the example 4 which calcinated even 600-1150 degrees C with the ambient atmosphere programming rate of 60 degrees C/hr, without having burned down the carbon of a Plastic solid core and producing a baking piece at 1285 degrees C (temperature of a Plastic solid core), and 1200 degrees C or more less than 1430 degrees C. Moreover, the acquired honeycomb structure object had respectively the pore diameter of the core to the periphery section, and the range of porosity as large as 3 micrometers and 3%. for this reason, AISO static reinforcement -- 2.8Mpa(s) -- practically -- abbreviation -- in spite of having obtained sufficient reinforcement, soot uptake pressure loss was very as small as 5.2kpa(s).

[0097] On the other hand, in 20 degrees C/hr and the example 4 of a comparison which calcinated even 900-1000 degrees C with an ambient atmosphere programming rate which is called maintenance, and which is generally performed conventionally at 10 degrees C/hr and 1000 degrees C for 10 hours, before becoming 950 degrees C (temperature of a Plastic solid core), and the remarkable temperature requirement of burning shrinkage, the carbon of a Plastic solid core ***** (ed) even 600-900 degrees C. Moreover, although the baking piece was not accepted in the acquired honeycomb structure object, there was no range about the pore diameter and porosity of the periphery section and a core. For this reason, although the reinforcement as 2.8Mpa(s) and an example 3 with the same AISO static reinforcement was obtained, soot uptake pressure loss became large with 5.9kpa(s) compared with the example 3. Moreover, in the example 5 of a comparison which calcinated even 600-1150 degrees C with the ambient atmosphere programming rate of 35 degrees C/hr, at 1150 degrees C (temperature of a Plastic solid core), the carbon of a Plastic solid core was burned down and the baking piece was accepted in the acquired honeycomb structure object.

[0098]

[Table 3]

実施例と比較例

	調合No.	焼成温度 プログラム	グラファイトが燃 え尽きた温度	焼成切れ	気孔径(μm)		気孔率(%)		スート捕集圧 力損失(Kpa)	アイソステイカ 強度(Mpa)
					外周部	中心部	外周部	中心部		
実施例1	1	1	1290	なし	19	24	59	64	5.2	2.9
実施例2	1	2	1220	なし	19	21	59	61	5.9	3
比較例1	1	3	1160	有り	19	20	59	60	—	—
比較例2	2	1	1445	有り	18	—	60	—	—	—
実施例3	2	2	1350	なし	18	25	60	65	5.0	2.9
比較例3	2	3	1135	有り	18	19	60	61	—	—
実施例4	3	4	1285	なし	21	24	61	64	5.2	2.8
比較例4	3	3	950	なし	21	21	61	61	5.9	2.8
比較例5	3	1	1150	有り	21	22	61	62	—	—

[0099] (Examples 5-7 and examples 6 and 7 of a comparison) In an example 1, the Plastic solid of the shape of a honeycomb with which baking is presented Respectively phi5.66inchxL6.0inch (phi143.8 mmxL152.4mm), phi7.5 inchxL8.0inch (phi190.5 mmxL203.2mm), phi9.0 inchxL8.0inch (phi228.6 mmxL203.2mm), It produced with the dimension of phi10.5inchxL12.0inch (phi266.7 mmxL304.8mm) and phi12.0 inchxL14.0inch (phi304.8 mmxL355.6mm), In the list, the honeycomb structure object (honeycomb filter) was manufactured like the example 1 except having calcinated by the temperature program of No.5 shown in Table 4.

[0100]

[Table 4]

焼成条件(2)

焼成条件(2)		昇温気昇温度(°C/hr)															昇温気冷却速度(°C/hr)			焼成時間(hr)
No.		RT-120	~180	180	~300	~400	~600	~800	~1150	~1200	1200	~1300	~1350	~1400	~1425	1425	1200	100		
5		30	20	12	4	7	10	35	35	5	0	70	70	30	25	7	60	200	127.5	
6		30	20	12	4	7	10	30	20	20	2	70	50	50	20	7	50	200	141.0	

[0101] (Evaluation result) As shown in drawing 3, in the example 6 of a comparison which calcinated the Plastic solid of dimension $\phi 5.66\text{inch} \times L6.0\text{inch}$ ($\phi 143.8\text{ mm} \times L152.4\text{mm}$), the peak which shows that the carbon of a Plastic solid core was burned down at 1080 degrees C (temperature of a Plastic solid core) which is the big temperature requirement of burning shrinkage was accepted. Moreover, in the example 7 of a comparison which calcinated the Plastic solid of dimension $\phi 12.0\text{ inch} \times L14.0\text{inch}$ ($\phi 304.8\text{ mm} \times L355.6\text{mm}$), the peak which shows that the carbon of a Plastic solid core was burned down at the time of about 1310 degrees C (temperature of a Plastic solid core) was accepted.

[0102] A dimension, respectively On the other hand, $\phi 7.5\text{ inch} \times L8.0\text{inch}$ ($\phi 190.5\text{ mm} \times L203.2\text{mm}$), $\phi 9.0\text{ inch} \times L8.0\text{inch}$ ($\phi 228.6\text{ mm} \times L203.2\text{mm}$), In the examples 5-7 which are $\phi 10.5\text{ inch} \times L12.0\text{inches}$ ($\phi 266.7\text{ mm} \times L304.8\text{mm}$) Respectively, the peaks which show that the carbon of a Plastic solid core was burned down were accepted to be 1220 degrees C, 1250 degrees C, and 1290 degrees C (for all to be the temperature of a Plastic solid core) by each at 1200 degrees C or more less than 1430 degrees C.

[0103] (An example 8 and examples 8-10 of a comparison) In an example 1, the Plastic solid of the shape of a honeycomb with which baking is presented Respectively $\phi 5.66\text{inch} \times L6.0\text{inch}$ ($\phi 143.8\text{ mm} \times L152.4\text{mm}$), $\phi 7.5\text{ inch} \times L8.0\text{inch}$ ($\phi 190.5\text{ mm} \times L203.2\text{mm}$), It produced with the dimension of $\phi 9.0\text{inch} \times L8.0\text{inch}$ ($\phi 228.6\text{ mm} \times L203.2\text{mm}$) and $\phi 10.5\text{ inch} \times L12.0\text{inch}$ ($\phi 266.7\text{ mm} \times L304.8\text{mm}$), The honeycomb structure object (honeycomb filter) was manufactured like the example 1 except having calcinated by the temperature program of No.6 shown in Table 4 at a list.

[0104] (Evaluation result) As shown in drawing 4, the peak which shows that the carbon of a Plastic solid core was burned down by 1130 degrees C which is the big temperature requirement of burning shrinkage, and 1190 degrees C (all are the temperature of a Plastic solid core), respectively in the examples 9 and 10 of a comparison in which the ***** dimension calcinated the Plastic solid of $\phi 7.5\text{ inch} \times L8.0\text{inch}$ ($\phi 190.5\text{ mm} \times L203.2\text{mm}$) and $\phi 9.0\text{ inch} \times L8.0\text{inch}$ ($\phi 228.6\text{ mm} \times L203.2\text{mm}$) was accepted. Moreover, in the example 8 of a comparison whose dimension is $\phi 5.66\text{inch} \times L6.0\text{inch}$ ($\phi 143.8\text{ mm} \times L152.4\text{mm}$), the peak which shows that the carbon of a Plastic solid core was burned down at 990 degrees C (temperature of a Plastic solid core) was accepted.

[0105] On the other hand, in the example 8 whose dimension is $\phi 10.5\text{ inch} \times L12.0\text{inch}$ ($\phi 266.7\text{ mm} \times L304.8\text{mm}$), the peak which shows that the carbon of a Plastic solid core was burned down at 1310 degrees C (temperature of a Plastic solid core) and 1200 degrees C or more less than 1430 degrees C was accepted.

[0106] (Example 9) In the example 1, the honeycomb structure object (catalyst support) of size: $\phi 229.0\text{ mm} \times L152.0\text{mm}$, septum thickness:300micrometer, and cel consistency:300 cel / inch² was manufactured like the example 1 except having not performed the process which ***** a through tube. When a high specific-surface-area alumina and 500g of platinum system oxidation catalysts were supported on each acquired honeycomb structure object and having been considered as the catalyst object, the pore diameters of the periphery section of a catalyst object and a core were 14 micrometers and 19 micrometers, respectively, and the porosity of the periphery section of a catalyst object and a core was 54% and 59%, respectively.

[0107] (Example 11 of a comparison) In the example 4 of a comparison, the honeycomb structure object (catalyst support) of size: $\phi 229.0\text{ mm} \times L152.0\text{mm}$, septum thickness:300micrometer, and cel consistency:300 cel / inch² was manufactured like the example 4 except having not performed the process which ***** a through tube. When a high specific-surface-area alumina and 500g of platinum system oxidation catalysts were supported on each acquired honeycomb structure object and having been considered as the catalyst object, the pore diameters of the periphery section of a catalyst object and a core were 15 micrometers and 15 micrometers, respectively, and the porosity of the periphery section of a catalyst object and a core was 55% and 55%, respectively.

[0108] (Evaluation result) As shown in Table 5, with the catalyst object using 4 micrometers and the honeycomb structure object of the big example 9, the AISO static reinforcement after catalyst

support became [from porosity and a pore diameter] large with 5.8Mpa 4% according to increase of the amount of catalyst support by a raise in porosity, and major-diameter-izing, respectively. [in / in the porosity and pore diameter in a core / this periphery section] And the pressure loss R/C was as small as 5%, and emission-gas-purification effectiveness was as large as 70%.

[0109] On the other hand, with the catalyst object using the honeycomb structure object of the same example 11 of a comparison as the porosity and pore diameter in this periphery section, the AISO static reinforcement after catalyst support had the small porosity and pore diameter in a core compared with 5.5Mpa and the honeycomb structure object of an example 9. Moreover, the pressure loss R/C was also large compared with the honeycomb structure object of 11% and an example 9, and emission-gas-purification effectiveness was small compared with the honeycomb structure object of 58% and an example 9.

[0110]

[Table 5]

	調査No.	焼成温度 プログラム	グラファイトが燃 え尽きた温度	焼成切れ	気孔径*1(μ m)		気孔率*1(%)		圧力損失上 昇率(%)	排ガス浄化 効率(%)	アイソスタティック 強度(Mpa)
					外周部	中心部	外周部	中心部			
実施例9	1	1	1270	なし	14	19	54	59	5	70	5.8
比較例11	3	3	910	なし	15	18	55	55	11	58	5.5

*1気孔率、気孔径とも触媒担持後の値を示す。

[0111]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, pressure loss and the opposite property of AISO static reinforcement can be satisfied to coincidence, and the suitable porosity honeycomb structure object for the catalyst support which supports the catalyst which decomposes the filter which carries out uptake removal, NO_x in exhaust gas, and HC, and removes the particulate matter in exhaust gas especially, and its manufacture approach can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a baking process in the operation gestalt of 1 of this invention, and is the graph which shows the temperature up condition of the temperature of the core of a Plastic solid, and the temperature of a firing environments.

[Drawing 2] It is the explanatory view showing typically the location which measured porosity and a pore diameter about the porosity honeycomb structure object in each example and the example of a comparison.

[Drawing 3] It is a baking process in each example and the example of a comparison, and is the graph which shows the temperature up condition of the temperature of the core of a Plastic solid, and the temperature of a firing environments.

[Drawing 4] It is a baking process in each example and the example of a comparison, and is the graph which shows the temperature up condition of the temperature of the core of a Plastic solid, and the temperature of a firing environments.

[Drawing 5] It is the explanatory view showing typically each location which measured porosity and a pore diameter about the porosity honeycomb structure object in an example 1.

[Drawing 6] It is the graph which shows the result of having measured from the core about the porosity honeycomb structure object in an example 1, having applied it to the periphery section.

[Drawing 7] It is the graph which shows the result of having measured from the core about the porosity honeycomb structure object in an example 1, having applied it to the periphery section.

[Translation done.]

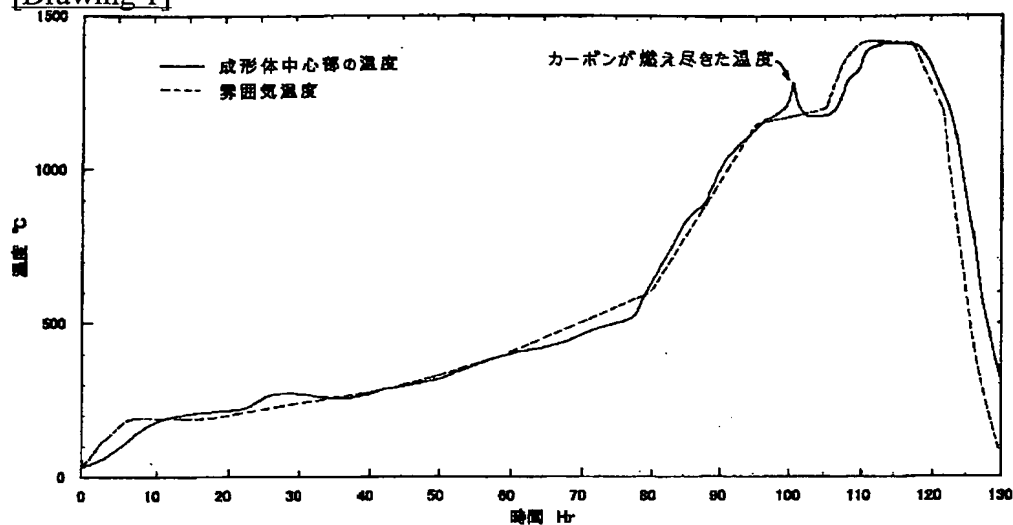
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

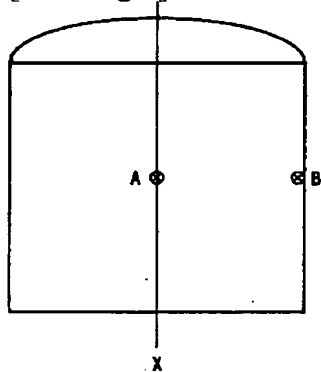
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

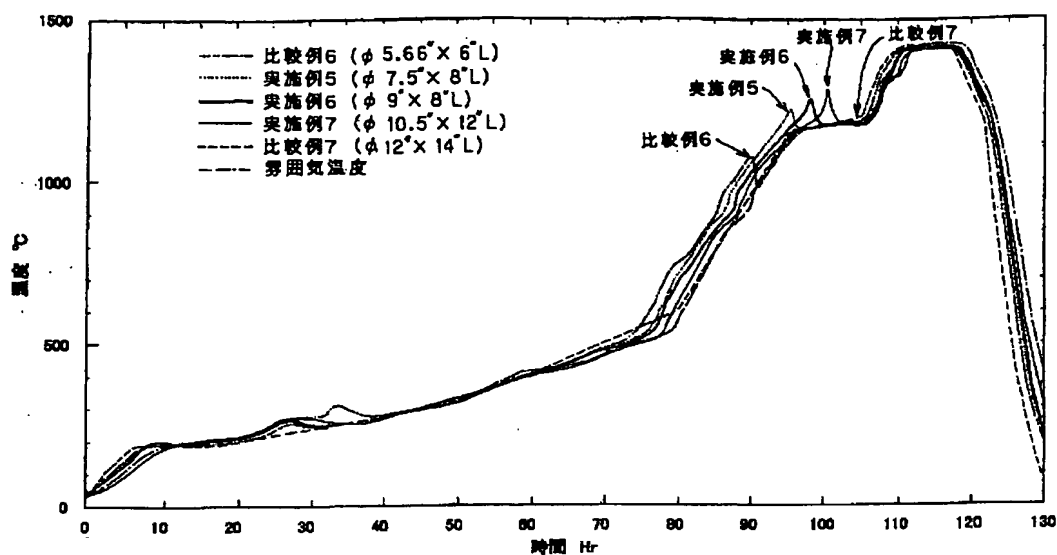
[Drawing 1]



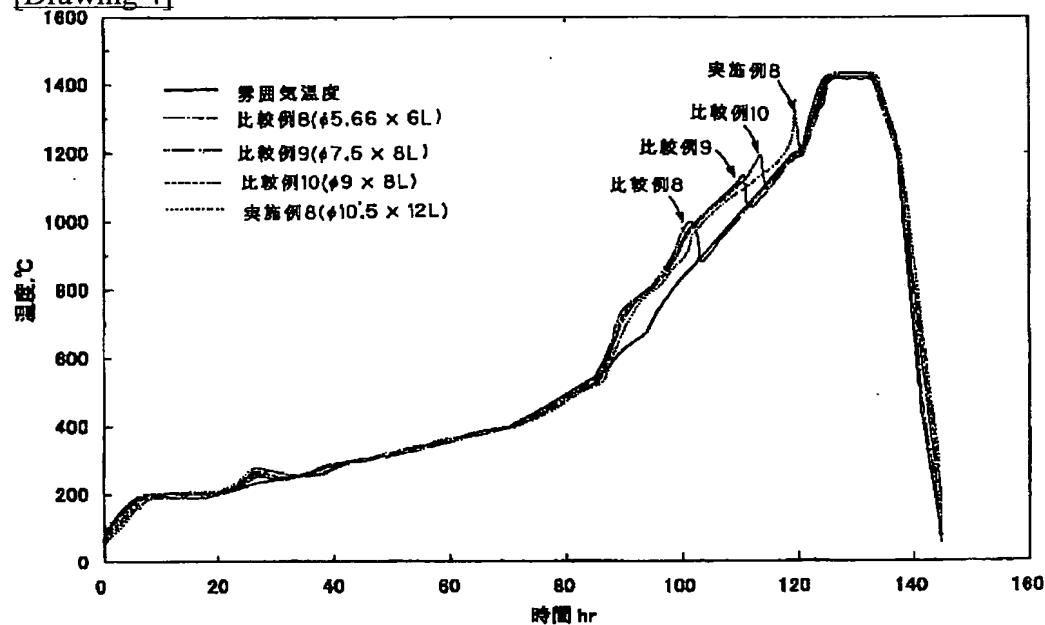
[Drawing 2]



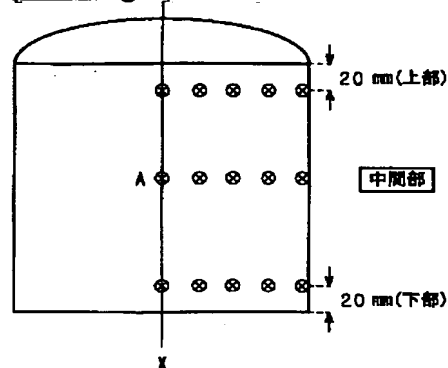
[Drawing 3]



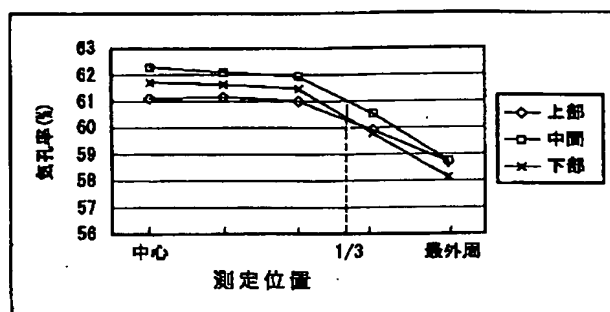
[Drawing 4]



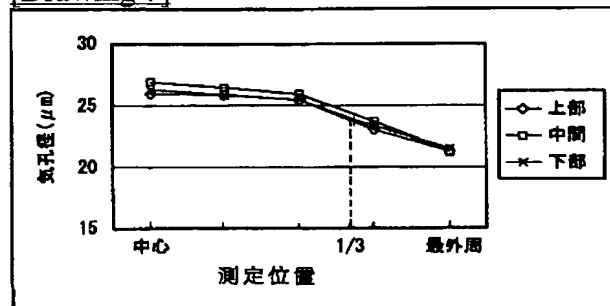
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-277162

(P2003-277162A)

(43) 公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 3 G 0 9 0
B 0 1 D 39/00		B 0 1 D 39/00	B 3 G 0 9 1
39/20		39/20	D 4 D 0 1 9
46/00	3 0 2	46/00	3 0 2 4 D 0 4 8
53/86		B 0 1 J 35/04	3 0 1 C 4 D 0 5 8
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-352600(P2002-352600)

(22) 出願日 平成14年12月4日(2002.12.4)

(31) 優先権主張番号 特願2002-12113(P2002-12113)

(32) 優先日 平成14年1月21日(2002.1.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 野口 康

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 和田 幸久

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質ハニカム構造体、その用途及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 圧力損失と、アイソスタティック強度という相反する特性を同時に満足させることができる多孔質ハニカム構造体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 コーディエライトを主結晶相とする気孔率40～75%、かつ平均気孔径10～50 μ mの隔壁を備える多孔質ハニカム構造体において、同中心部における気孔率及び気孔径を、同外周部における気孔率及び気孔径より大きなものとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コーディエライトを主結晶相とする気孔率40～75%、かつ平均気孔径10～50 μ mの隔壁を備える多孔質ハニカム構造体であって、該ハニカム構造体の中心部における気孔率及び気孔径が、同外周部における気孔率及び気孔径より大きいことを特徴とする多孔質ハニカム構造体。

【請求項2】 前記ハニカム構造体の中心部における気孔率が、前記同外周部における気孔率に対して、2%以上大きく、かつ該ハニカム構造体の中心部における気孔径が、該同外周部における気孔径に対して、2 μ m以上大きい請求項1に記載の多孔質ハニカム構造体。

【請求項3】 前記ハニカム構造体の中心部における気孔率が、前記同外周部における気孔率に対して、3%以上大きい請求項1又は2に記載の多孔質ハニカム構造体。

【請求項4】 該ハニカム構造体の中心部における気孔径が、該同外周部における気孔径に対して、3 μ m以上大きい請求項1～3の何れか一項に記載の多孔質ハニカム構造体。

【請求項5】 請求項1～4の何れか一項に記載の多孔質ハニカム構造体のフィルター又は触媒担体としての使用方法。

【請求項6】 コーディエライト化原料を主原料とし、少なくともカーボンを、該コーディエライト化原料100質量部に対して5質量部以上含有する坯土を用いてハニカム構造の成形体を作製し、該成形体を、乾燥、焼成する多孔質ハニカム構造体の製造方法であって、該成形体を焼成する際に、雰囲気温度を、該成形体の中心部に存在するカーボンが、成形体中心部温度1200℃以上1430℃未満で焼失する速度で昇温することを特徴とする多孔質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項7】 前記雰囲気温度を、400～1150℃の温度範囲で、20～60℃/hrの速度で昇温する請求項6に記載の多孔質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項8】 前記雰囲気温度を、1150～1200℃の温度範囲で、5時間以上、同温度範囲内に保持する請求項6又は7に記載の多孔質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項9】 前記カーボンを、前記コーディエライト化原料100質量部に対して、25質量部以下で含有する坯土を用いる請求項6～8の何れか一項に記載の多孔質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項10】 前記成形体を焼成する際の雰囲気が、400～1150℃の雰囲気温度で、酸素濃度7～17体積%である請求項6～9の何れか一項に記載の多孔質ハニカム構造体の製造方法。

【請求項11】 更に、発泡樹脂を、前記コーディエライト化原料100質量部に対して、5質量部未満で含有する坯土を用いる請求項6～10の何れか一項に記載の

多孔質ハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多孔質ハニカム構造体、その用途及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、気孔率及び気孔径の分布を制御して、アイソスタティック強度を維持しながら、圧力損失を低減した多孔質ハニカム構造体及びその製造方法に関する。なお、本発明の多孔質ハニカム構造体は、特に、排ガス浄化用のフィルターや、触媒担体として好ましく用いることができる。

【0002】

【従来の技術】 自動車用エンジン、特に、ディーゼルエンジン等から排出される粒子状物質やNO_xの環境への影響が最近大きくクローズアップされてきており、このような有害物質を除去する重要な手段として、多孔質ハニカム構造体の利用が種々検討されている。

【0003】 例えば、多孔質の隔壁により仕切られた複数の貫通孔を有するハニカム構造体において、貫通孔が開孔する両端面で互いに異なる位置で目封じした構造とし、一の端面に開口する各貫通孔に排ガスを流入させて、強制的にハニカム構造体内の隔壁を通過させることにより、排ガス中の粒子状物質を捕集、除去するハニカムフィルターが開発されている。また、触媒担持量を増大させることにより、浄化性能を向上させる新たな試みとして、全隔壁を高気孔率の多孔質体として、HCやNO_xを分解する触媒を担持させたハニカム構造の触媒体も開発が進められている。

【0004】 一方、このような多孔質ハニカム構造体は、使用の際に、金属ケース等に把持材を介して把持されるが、エンジン等からの継続的な振動を受けても金属ケースとハニカム構造体とにずれが起こらないよう一定の押圧力で把持するため、これに耐え得るアイソスタティック強度が要求される。特に、近年にあっては、低燃費、高出力化といった点からの圧力損失低減の要請、或いは排ガス浄化性能の向上といった点からの触媒担持量増大の要請から、ハニカム構造体の高気孔率化が進展しており、この高気孔率化の要請を満たしながら充分なアイソスタティック強度を確保する必要性が強く指摘されている。また、排ガス経路に設置される多孔質ハニカム構造体においては、排ガスの流量が、流路の中央部分で多くなり、当該ハニカム構造体の中央部分での排ガスの流れ易さやHCやNO_x分解量が、全体の圧力損失や浄化性能に大きく影響することから、このような排ガスの流量分布の相違に的確に対応した構造のフィルター及び触媒体が望まれている。

【0005】 これに対して、従来の多孔質ハニカム構造体としては、「その気孔率が45%以上60%以下であり、その孔径100 μ m以上の気孔容積が全気孔容積の10%以下であり、その表面から内部に向かって開口

および貫通する全気孔の比表面積 (Mm^2/g) と、そのフィルター表面における表面粗さ ($N\mu m$) との関係が $1000M+85N \geq 530$ の範囲」となるように構成とすることにより、捕集時間が長く、再生回数を減少させることができるハニカム構造体が開示されている (特許文献1)。

【0006】 また、「気孔率が40%以上55%以下で直径 $2\mu m$ 以下の気孔容積が $0.015cc/g$ 以下」とすることにより、同じ捕集効率、圧損であっても捕集時間が大幅に長くなる多孔質セラミックハニカム構造体が開示されている (特許文献2)。

【0007】 更には、「 $25 \sim 800^\circ C$ の間における熱膨張係数が $0.3 \times 10^{-6}/^\circ C$ 以下、気孔率が55%~80%、平均気孔径が $25 \sim 40\mu m$ であり、かつ隔壁表面の気孔は $5 \sim 40\mu m$ の小孔と $40 \sim 100\mu m$ の大孔とからなり、上記小孔の数は上記大孔の数の5~40倍」とすることにより、高捕集率、低圧損、かつ低熱膨張率の特性を合わせ持つコーディエライトハニカム構造体が開示されている (特許文献3)。

【0008】

【特許文献1】特許第2726616号公報

【特許文献2】特許第2578176号公報

【特許文献3】特開平9-77573号公報

【0009】 しかし、これらのハニカム構造体は、何れも、気孔分布を制御して、圧力損失の低減や触媒担持量の増大と、アイソスタティック強度の確保という相反する特性を同時に満足させるといった点については、全く考慮されてはなかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、圧力損失と、アイソスタティック強度という相反する特性を同時に満足させることができ、特に、燃焼機関に設置される排ガス浄化装置に好適な多孔質ハニカム構造体、例えば、排ガス中の粒子状物質を捕集、除去するフィルターや排ガス中のHCやNOx等を分解、除去する触媒体として使用可能なハニカム構造体、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、まず、コーディエライト化原料を主成分とするハニカム構造の成形体を焼成する際に、成形体が、 $1000 \sim 1200^\circ C$ の成形体の温度 (品温) では焼成収縮が著しいが、この温度範囲外では、焼成収縮が殆ど生じないという現象を見出した。そして、本発明者は、更に研究を重ね、造孔材としてカーボンを用い、成形体の中心部に存在するカーボンを、成形体の中心部の温度が、上記この温度範囲を超えるまで焼失しないように、焼成雰囲気での昇温速度を制御することにより、圧力損失の低減に大きく影響する中央

部分で、気孔径及び気孔率が大きなハニカム構造体を得られるという知見を得、本発明を完成するに至った。

【0012】 即ち、本発明によれば、コーディエライトを主結晶相とする気孔率40%~75%、かつ平均気孔径 $10 \sim 50\mu m$ の隔壁を備える多孔質ハニカム構造体であって、当該ハニカム構造体の中心部における気孔率及び気孔径が、同外周部における気孔率及び気孔径より大きいことを特徴とする多孔質ハニカム構造体を提供される。ここで、本明細書中、「中心部」とは、ハニカム構造体若しくは成形体の中心軸中点又は当該中点に最も近い位置にある隔壁部分を意味し、「外周部」とは、ハニカム構造体若しくは成形体の中心軸中点から、当該中心軸に対する垂直方向で、最も外周側に位置する隔壁部分を意味する。なお、本発明のハニカム構造体は、「中心部」について気孔率及び気孔径を規定するが、外周部より気孔率及び気孔径の大きな領域は、中心部から一定の広がりを持つ。また、本明細書においては、特に断りがある場合を除き、気孔率及び気孔径は、それぞれ、平均気孔率及び平均気孔径を意味するものである。

20 【0013】 本発明においては、ハニカム構造体の中心部における気孔率が、ハニカム構造体の外周部における気孔率に対して、2%以上大きいことが好ましく、3%以上大きいことがより好ましい。また、ハニカム構造体の中心部における気孔径が、ハニカム構造体の外周部における気孔径に対して、 $2\mu m$ 以上大きいことが好ましく、 $3\mu m$ 以上大きいことがより好ましい。

【0014】 また、本発明によれば、コーディエライト化原料を主原料とし、少なくともカーボンを、コーディエライト化原料100質量部に対して5質量部以上含有する坯土を用いてハニカム構造体の成形体を作製し、得られた成形体を、乾燥、焼成する多孔質ハニカム構造体の製造方法であって、当該成形体を焼成する際に、雰囲気温度を、成形体の中心部に存在するカーボンが成形体中心部温度 $1200^\circ C$ 以上 $1430^\circ C$ 未満の範囲内で焼失される速度で昇温することを特徴とする多孔質ハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0015】 本発明においては、雰囲気温度を、用いるカーボンの種類によっても異なるが、通常は、 $400 \sim 1150^\circ C$ の温度範囲を、 $20 \sim 60^\circ C/hr$ の速度で昇温することが好ましい。

【0016】 また、雰囲気温度が $1150^\circ C$ に到達した後は、 $1150 \sim 1200^\circ C$ の温度範囲に、5時間以上、同温度範囲内に保持することが好ましい。

【0017】 また本発明の製造方法では、少なくともカーボンを、コーディエライト化原料100質量部に対して25質量部以下で含有する坯土を用いてハニカム構造の成形体を作製することが好ましく、更に、発泡樹脂を、コーディエライト化原料100質量部に対して5質量部未満で含有する坯土を用いてハニカム構造の成形体を作製することがより好ましい。また、成形体を焼成す

る際の炉内雰囲気は、少なくとも400～1150℃の雰囲気温度では、酸素濃度を7～17体積%とすることが好ましい。

【0018】 ここで、図1により、本発明の製造方法における焼成工程の際の昇温速度と気孔形成との関係について説明する。なお、図1は、本発明の一の実施形態における焼成工程で、焼成雰囲気とハニカム構造体中心部の昇温状態を示すグラフであり、図中、実線は、成形体中心部の温度を示し、点線は、雰囲気温度を示す。また、成形体中心部の温度は、貫通孔からR熱電対を挿入して、成形体中心部に位置させて測定したものである。

【0019】 図1に示すように、本発明の製造方法では、雰囲気温度が造孔材として含有するカーボン（図1では、グラファイトを用いた例を示す。）の燃焼可能な温度（図中では、約600℃がこの温度に相当する。）に達すると、成形体中心部の温度が雰囲気温度より高くなるが、これは、造孔材として含有するカーボンの燃焼が始まり、それによって成形体内部の温度が上昇していることを示すものである。雰囲気温度を更に上昇させることにより、成形体の温度が1000～1200℃に達すると、グラフには現れていないものの、コーディエライト化原料からなる成形体では、焼成収縮が最も顕著となる。この際、既にカーボンが焼失して気孔が形成されていれば、焼成収縮により気孔径が縮小化されることとなるが、図1の例のように、依然カーボンが残存していれば、気孔径がカーボンの径のまま維持されて推移していくこととなる。更に、雰囲気温度を上昇させて成形体の温度が、1200℃を超えると、成形体についての焼成収縮は小さくなり、この時点でカーボンが焼失すれば、もともとカーボンが有していた径と実質的に同一の気孔が形成される。従って、既にカーボンが1000℃以前に焼失して、その径が縮小化した気孔より大孔径となる。成形体中のカーボンが完全に焼失すると、その部分（グラフでは中心部を示す。）では、その後は急激に成形体の温度が低下し、雰囲気温度又はそれ以下の温度に至り、図中で1200～1300℃で示されているように、カーボン焼失完了時に一度ピークになって現れる（図1中では1200～1300℃の温度範囲で現れている。）その時点が顕在化する。そして、このような急激な温度変化が現れる温度が、成形体の焼成収縮が最も顕著となる1000～1200℃と重なると、焼成収縮が増強されて、焼成切れという事態にまで至ってしまう。そこで、本発明では、焼成雰囲気の昇温速度を制御して、前述したピーク温度、即ち、成形体中心部でのカーボンが焼失する時の成形体温度を1200℃以上となるようにして、焼成切れという事態を回避しながら、中心部で、カーボンが有していた径のままの気孔を形成している。なお、カーボンは、より好気的な環境にある成形体の外周部では、中心部を含む中央部よりカーボンが焼失し易く、比較的低い温度で焼失して気孔を形成する

ものが多い。従って、その後の焼成収縮により、その径が縮小化されるものが多くなり、中央部と外周部とで気孔率及び気孔径に差を生じることとなる。

【0020】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について、具体的に説明する。

【0021】 1. 多孔質ハニカム構造体

本発明の多孔質ハニカム構造体は、コーディエライトを主結晶相とする気孔率40～75%、かつ平均気孔径10～50μmの隔壁を備え、当該隔壁の気孔率及び気孔径が、ハニカム構造体の中心部で、同外周部より大きいことを特徴とするものである。

【0022】 これにより、ケースへの把持の際に求められる程度のアイソスタティック強度を確保しながら、効果的に、圧力損失の低減や、浄化性能の向上を達成することができる。即ち、外周部が中心部より気孔径及び気孔率が小さいため、構造体全体としては、同一の気孔径を有するものであっても、外周部と中心部における気孔径に差がないものに比べてアイソスタティック強度が大きく、排ガス処理装置に取り付けるまでの物理的な衝撃による外周壁の欠損や、装着後の振動による衝撃に対してより強いハニカム構造体とすることができる。しかも、排ガスの流量が最も多い中心部で気孔径及び気孔率が大きいため、圧力損失を低減することができるとともに、中心部の触媒担持量をより多くすることができ、上記アイソスタティック強度を有しながらも、全体としての浄化性能をより向上させることができる。

【0023】 本発明において、隔壁の気孔率を40～75%とするのは、隔壁の気孔率が40%未満であると、圧力損失の増大が著しくなり、一方、隔壁の気孔率が75%を超えると、アイソスタティック強度の低減が著しくなるからである。このため、本発明においては、全体の隔壁の気孔率は、50～75%であることが好ましく、57～70%であることがより好ましく、65～70%であることが特に好ましい。

【0024】 また、本発明においては、圧力損失を低減する効果が大きな点で、隔壁の気孔率を、ハニカム構造体の中心部で、ハニカム構造体の外周部に対して2%以上大きくすることが好ましく、3%以上大きくすることがより好ましく、5%以上大きくすることが特に好ましい。即ち、中心部の気孔率としては、52～72%、好ましくは、55～73%、より好ましくは、68～75%である。勿論、製造条件による中心部の上記気孔率の多少の変動は、隔壁全体の気孔率が前記の範囲内であれば、当然に許容範囲内である。

【0025】 また、本発明においては、外周部から中心部への気孔率の変化の態様については特に制限はないが、外周部から中心部へ、気孔率が連続的に変化していることが、耐熱衝撃性が大きい点で好ましい。また、この際の気孔率は、圧力損失の効果的な低減という点か

ら、外周から中心軸までの1/3の長さに位置するセルを形成する隔壁までの間の変化量が、全体の変化量の30%以上を占めることが好ましく、全体の変化量の50%以上を占めることが特に好ましい。

【0026】 一方、本発明において、隔壁の平均気孔径を、10~50 μ mとしたのは、隔壁の平均気孔径が10 μ m未満であると、気孔の目詰まりにより早期に圧力損失の増大を生じ易くなり、一方、隔壁の平均気孔径が50 μ mを超えると、捕集効率の低減が著しくなるからである。このため、本発明においては隔壁の平均気孔径を、15~40 μ mとすることが好ましく、20~35 μ mとすることがより好ましく、25~30 μ mとすることが特に好ましい。

【0027】 また、本発明においては、圧力損失を低減する効果が大きな点で、隔壁の気孔径が、ハニカム構造体の中心部で、ハニカム構造体の外周部に対して、2 μ m以上大きいことが好ましく、3 μ m以上大きいことがより好ましく、5 μ m以上大きいことが特に好ましい。即ち、中心部の気孔径としては、12~52 μ m、好ましくは、17~42 μ m、より好ましくは、25~37 μ mである。勿論、製造条件による中心部の上記気孔径の多少の変動は、隔壁全体の平均気孔径が上記の範囲内であれば、当然に許容範囲内である。

【0028】 また、本発明においては、外周部から中心部への気孔径の変化については特に制限はないが、外周部から中心部へ、気孔径が連続的に変化していることが、耐熱衝撃性が大きい点で好ましい。また、この際の気孔径は、圧力損失の効果的な低減という面から、外周から中心軸までの1/3の長さに位置するセルを形成するまでの間の変化量が、全体の変化量の30%以上を占めることが好ましく、全体の変化量の50%以上を占めることが特に好ましい。

【0029】 次に、本発明においては、隔壁の主成分をコーディエライトとすることの他は特に制限はなく、当該コーディエライトは、配向、無配向、 α 結晶質、 β 結晶質等の何れのものでもよい。

【0030】 また、ムライト、ジルコン、チタン酸アルミニウム、クレーボンド炭化ケイ素、ジルコニア、スピネル、インディアライト、サフィリン、コランダム、又はチタニア等の他の結晶相を含有するものであってもよく、これら結晶相は、1種単独又は2種以上を同時に含有するものであってもよい。

【0031】 もっとも、本発明においては、高温使用時における耐熱衝撃性の向上という点から、隔壁を構成する材料は、40~800℃における熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

【0032】 また、本発明においては、ハニカム構造体の形状についても特に制限はなく、例えば、端面の形状が真円又は楕円の円柱、端面の形状が三角、四角等の多角形である角柱、これらの円柱、角柱の側面がくの字

に湾曲した形状等何れでもよい。また、貫通孔の形状についても特に制限はなく、例えば、断面形状が四角、八角等の多角形、真円、又は楕円等何れでもよい。

【0033】 また、本発明のハニカム構造体は、排ガス流入側端面と排ガス排出側端面に開口する複数の貫通孔を、両端面で互いに異なる位置で目封じした構造とすることによりハニカムフィルターとすることができる。この際、目封じ材の材料、目封じ条件等について特に制限はなく、通常適用されるものでよい。

10 【0034】 また、ハニカム構造体の多孔質の隔壁に、触媒を担持することでモノリスハニカム触媒体とすることもできる。触媒担体として用いる場合には、セル密度は6~1500セル/ inch^2 (0.9~233セル/ cm^2)、隔壁の厚さは50~2000 μ m (約2~79mil)の範囲とすることが好ましい。また、ハニカム担体の軸方向(排ガス流れ方向)の長さは、用途によっても異なるが、通常は、60~300mm、好ましくは、100~250mmである。

20 【0035】 また、このハニカム担体には、吸着層を設けてもよく、通常は、高比表面積を有するアルミナ、ゼオライトを主成分とするものが好適に使用される。ゼオライトは天然品、合成品のいずれでも良く、また種類は特に限定されないが、耐熱性、耐久性、疎水性の点で、Si/Al比が40以上のものが好適に用いられる。具体的にはZSM-5、USY、 β -ゼオライト、シリカライト、メタロシリケート等が好適に使用できる。

【0036】 また、触媒成分はハニカム構造体に直接担持させてもよく、また、吸着層に担持させてもよい。

30 【0037】 なお、以上説明した本発明の多孔質ハニカム構造体は、次ぎに述べる方法等で製造することができる。

【0038】 2. 多孔質ハニカム構造体の製造方法
本発明の多孔質ハニカム構造体の製造方法では、まず、コーディエライト化原料を主原料とし、造孔材として、少なくともカーボン含有する坯土を用いてハニカム構造の成形体を作製する。

40 【0039】 本発明に用いられるコーディエライト化原料としては、通常、カオリン、タルク、石英、溶融シリカ、又はムライト等のシリカ(SiO_2)源成分、タルク、又はマグネサイト等のマグネシア(MgO)源成分、及びカオリン、酸化アルミニウム、又は水酸化アルミニウム等のアルミナ(Al_2O_3)源成分をコーディエライト結晶の理論組成となるように配合したものを挙げることができる。但し、用途によっては、当該理論組成を意識的にずらしたものの、或いは不純物として雲母、石英、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、又は K_2O 等を含有したものでもよい。また、当該理論組成を維持しながら、構成させる原料の種類又はその配合比率を制御したり、或いは各種原料の粒径について制御したりすることで、

得られるハニカム構造体の気孔率及び気孔径を制御するものでもよい。

【0040】 本発明において造孔材として含有させるカーボンとしては、例えば、グラファイト、活性炭等を挙げることができる。また、グラファイトは、600～1200℃で燃焼させる造孔剤として用いることができ、活性炭は、400～1200℃で燃焼させる造孔剤として用いることができる。また、本発明においては、カーボンを、5質量%以上、より好ましくは7質量%以上、特に好ましくは10質量%以上坯土に含有させる。

【0041】 造孔材として含有させるカーボンが5質量%未満であると、焼成時の昇温速度を制御しても、成形体の中心部に存在するカーボンを1200℃以上で、焼失させることが困難となるため、ハニカム構造体中心部の気孔率及び気孔径を、同外周部より増加させることができない、或いは、焼成切れを生じるといった問題を生じてしまう。

【0042】 但し、乾燥工程の際に誘電乾燥を行う場合には、導電性が過剰にならないようにする必要上から、カーボンを25質量%以下で含有させることが好ましく、23質量%以下で含有させることがより好ましく、21質量%以下で含有させることが特に好ましい。

【0043】 本発明においては、造孔材として他の材料を含有させてもよく、例えば、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。

【0044】 中でも、アクリル系マイクロカプセル等の発泡済みの発泡樹脂は、初めから中空であるため、少量で高气孔率のハニカム構造体を得ることができる点で好ましい。

【0045】 もっとも、カーボンより低温で焼失する発泡樹脂を多量に添加すると、昇温の比較的低温の段階で気孔が形成されてカーボンが燃え易い環境となり、昇温速度の制御が困難になる。従って、発泡樹脂は、坯土中に5.0質量%未満で含有させることが好ましく、3.0質量%以下で含有させることがより好ましい。

【0046】 本発明においては、必要に応じて、この他の添加剤を含有させることができ、例えば、バインダー、分散剤等を含有させてもよい。

【0047】 また、バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、又はポリビニルアルコール等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、又はポリアルコール等を挙げることができる。

【0048】 なお、これら各添加剤は、目的に応じて1種単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0049】 本発明においては、坯土の作製方法について特に制限はないが、例えば、コーディエライト化原料100質量部に対して、カーボンを含む全造孔材5～40質量部、水10～40質量部、並びに、必要に応じて添加されるバインダー3～5質量部、及び分散剤0.5～2質量部を投入後、混練して作製することができる。

【0050】 また、得られた坯土を用いてハニカム構造の成形体を作製する方法としては、例えば、押出し成形法、射出成形法、又はプレス成形法等を挙げることができるが、中でも、連続成形が容易であるとともに、コーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法で行うことが好ましい。

【0051】 成形体の乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、又は凍結乾燥等を挙げることができ、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥と、マイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。

【0052】 次に、本発明においては、乾燥後の成形体を、当該成形体の中心部に存在するカーボンが、成形体中心部温度で1200℃以上1430℃未満で焼失する速度で、雰囲気温度を昇温して焼成する。

【0053】 既に述べたように、成形体の中心部に存在するカーボンが1200℃未満で焼失する昇温速度では、得られるハニカム構造体が、同中心部と同外周部における隔壁の気孔が同径になってしまうか、焼成切れを生じてハニカム構造体のフィルターとしての使用が困難となる場合がある。一方、成形体の中心部に存在するカーボンが1430℃を超えてもなお焼失しない昇温速度では、隔壁を構成するコーディエライトが熔融して、得られるハニカム構造体に気孔の閉塞や隔壁の焼成切れ等を生じてしまう。

【0054】 ここで、成形体の中心部に存在するカーボンが、成形体中心部の温度で1200℃以上1430℃未満で焼失する雰囲気昇温速度を如何に決定するかについては、カーボンの含有量、焼成雰囲気の酸素含有量、他の造孔材の種類及び含有量、成形体の大きさ等の要因を考慮して総合的に決定する必要がある。

【0055】 例えば、カーボンの含有量が少ない場合には、成形体中心部の温度が1200℃に至る前に総てのカーボンが焼失し易いため、成形体中心部の温度が1200℃以上に至るまでの雰囲気昇温速度を速くする必要がある。同様に、焼成雰囲気の酸素含有量を多くする場合にも、カーボンの焼失が促進されるため、成形体中心部の温度が1200℃以上に至るまでの雰囲気昇温速度を速くする必要がある。

【0056】 更には、焼成対象たる成形体が多い場合には、中心部における酸素供給量が少ないため、逆に、成形体中心部の温度が1200℃以上に至るまでの

雰囲気昇温速度を遅くする必要がある。

【0057】 一方、他の造孔材として、例えば、発泡樹脂を含有させた場合には、当該発泡樹脂が焼失する温度がカーボンより低い300～400℃であるため、カーボンが焼失し始める温度では、既に発泡樹脂の焼失により気孔が形成されており、カーボンの焼失が促進され易い環境が形成されている。従って、他の造孔材として発泡樹脂等を含有させた場合には、その含有量が多い程、雰囲気昇温速度を速くする必要がある。

【0058】 もっとも、通常は、400～1150℃での雰囲気昇温速度を、成形体の大きさ、造孔材の種類、量などを考慮して、20～60℃/hrの範囲内で適宜選択して、焼成すればよい。

【0059】 但し、例えば、コーディエライト化原料100質量部に対して、活性炭10質量部、発泡樹脂2質量部を含有させた原料を用いて、気孔率57～61%、寸法φ190.5mm×L203.2mm～φ266.7mm×L305.0mmのハニカム構造体を作製する場合には、400～1150℃での雰囲気昇温速度を30～35℃/hr（同じ昇温速度で焼成する場合である。）として焼成することが好ましい。また、更に大きな寸法φ305.0mm×L356.0mmのハニカム構造体を作製する場合には、400～1150℃での雰囲気昇温速度を20～30℃/hrとして焼成することが好ましい。

【0060】 また、例えば、コーディエライト化原料100質量部に対して、活性炭10質量部、発泡樹脂2.2～2.6質量部を含有させた原料を用いて、気孔率65～70%、寸法φ144.0mm×L152.0mmのハニカム構造体を作製する場合には、400～1150℃での雰囲気昇温速度を50～90℃/hr（同じ昇温速度で焼成する場合である。）として焼成することが好ましい。なお、造孔材として、活性炭に代え、グラファイトを用いる場合には、400～1150℃の雰囲気温度で上記昇温速度としてもよいが、600～1150℃の雰囲気温度で上記昇温速度とすることもできる。

【0061】 また、外周から中心軸方向への気孔率及び気孔径の変化は、雰囲気昇温速度を速くすることで、外周付近で大きく変化させることができ、雰囲気昇温速度を遅くすることで、外周部から中心部になだらかに変化させることができる。

【0062】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0063】 1. 評価方法

後述する実施例及び比較例で得られたハニカム構造体について以下に示す方法で評価を行った。

【0064】 (1) 気孔径

図2に示すように、ハニカム構造体の中心軸Xの中点A又は当該中点に最も近接して位置する隔壁部分（以下、「中心部」という。）と、当該中点から中心軸に対して垂直方向で、最も外周面側Bに位置する隔壁（以下、「外周部」という。）とについて、マイクロメリテックス社製の水銀圧入式ポロシメーターを用いて気孔径を測定した。

【0065】 (2) 気孔率

ハニカム構造体の中心部と外周部とについて、マイクロメリテックス社製の水銀圧入式ポロシメーターを用いて全気孔容積を測定し、コーディエライトの真比重を2.52g/ccとして、全気孔容積から、気孔率を計算した。

【0066】 (3) スート捕集圧損

まず、各実施例及び比較例で得られたハニカム構造体の両端面に、内径φ215mmのリングを圧接し、このリングを介して、スートジェネレーターで発生させたスートを、ハニカム構造体のφ215.0mmの範囲内に流入し、33gのスートを捕集させた。

【0067】 次に、ハニカム構造体がスートを捕集した状態で、6.2Nm³/minの空気を流し、ハニカム構造体前後の圧力差を測定して、スートを捕集した状態での圧力損失を評価した。

【0068】 (4) アイソスタティック強度

まず、ハニカム構造体と同径の金属製の板で、ハニカム構造体の両端部を覆い、更に、ハニカム構造体と同径のゴムチューブで、金属製の板を固定した後、当該ゴムチューブとその周辺にゴムテープを貼り付け、水が入らないように密閉した。

【0069】 次に、この状態で、ハニカム構造体を水中に沈め、ハニカム構造体が破損するまで、水压を上げ、破損した水压により、アイソスタティック強度(Mpa)を評価した。

【0070】 (5) 圧力損失上昇率

各実施例及び比較例で得られたハニカム構造体に触媒を担持した触媒体をメタルケースにキャニングした状態で、400℃の空気を13m³/min流してハニカム構造体前後の圧力差を測定し、これを圧力損失A1とした。また、同じハニカム構造体で触媒を担持していないものについても同様にして測定し、これを圧力損失A2とした。100×(A1-A2)/A2を求め、圧力損失上昇率とした。

【0071】 (6) 排ガス浄化効率

上記圧力損失測定に用いたメタルケースにキャニングされた触媒体を用い、5リットルディーゼルエンジンを用いて、HCの浄化効率を評価した。エンジンからの排ガスをハニカム構造の触媒体に流し、触媒体に導入前の排ガス中のHC濃度B1、及び触媒体通過後の排ガス中のHC濃度B2を測定し、100×(B1-B2)/B1を求め、排ガス浄化効率とした。

【0072】2. 実施例、及び比較例、並びにそれらの評価結果

(実施例1) 表1のNo. 1に示すように、タルク(平均粒径 $21\mu\text{m}$) 39.8質量%、カオリン(平均粒径 $11\mu\text{m}$) 18.5質量%、アルミナ(平均粒径 $7\mu\text{m}$) 14.0質量%、水酸化アルミニウム(平均粒径 $2\mu\text{m}$) 15.2質量%、シリカ(平均粒径 $25\mu\text{m}$) 12.5質量%の割合で混合してコーディエライト化原料を調整した。

【0073】次いで、このコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(グラファイト)(平均粒径 $53\mu\text{m}$) 10.0質量部、発泡樹脂(平均粒径 $50\mu\text{m}$) 2.0質量部、バインダー4質量部、界面活性剤0.5質量部、水31質量部を混練機に投入し、60分混練し坯土を得た。

【0074】次いで、得られた坯土を真空土練機に投入、混練して、シリンダー状の坯土を作製し、この坯土を押し成形機に投入してハニカム状に成形した。また、この成形体を、誘電乾燥の後、熱風乾燥で絶乾し、所定の寸法に両端面を切断した。

【0075】次いで、このハニカム状の乾燥体における貫通孔を、同様の組成のコーディエライト化原料からなるスラリーで、貫通孔が開く両端面で互いに異なる位置で目封じした。

【0076】最後に、焼成雰囲気、 $600\sim 1150^\circ\text{C}$ の温度範囲で、酸素濃度を $10\sim 15$ 体積%の範囲とし、表2のNo. 1に示す温度スケジュールで、焼成して、サイズ： $\phi 229.0\text{mm}\times L 305.0\text{mm}$ 、隔壁厚さ： $300\mu\text{m}$ 、セル密度： $300\text{セル}/\text{inch}^2$ ($46.5\times 10^{-2}/\text{mm}^2$)のハニカム構造体(ハニカムフィルター)を得た。

【0077】(実施例2) 表2のNo. 2に示す温度スケジュールで、成形体を焼成したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体(ハニカムフィルター)を得た。

【0078】(比較例1) 表2のNo. 3に示す温度スケジュールで、成形体を焼成したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体(ハニカムフィルター)を得た。

【0079】(比較例2) 表1のNo. 2に示すように、平均粒径 $35\mu\text{m}$ のシリカを用いたこと、及びコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(グラファイト) 20.0質量部、発泡樹脂1.5質量部、バインダー4質量部、界面活性剤0.5質量部、水34質量部を混練機に投入し、60分混練して坯土を得たこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体(ハニカムフィルター)を得た。

【0080】(実施例3) 表1のNo. 2に示すように、平均粒径 $35\mu\text{m}$ のシリカを用いたこと、及びコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(グラファイト) 20.0質量部、発泡樹脂1.5質量部、バインダー4質量部、界面活性剤0.5質量部、水34質量部を混練機に投入し、60分混練して坯土を得たこと、並びに表2のNo. 2に示す温度スケジュールで、成形体を焼成したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体(ハニカムフィルター)を得た。

【0081】(比較例3) 表1のNo. 2に示すように、平均粒径 $35\mu\text{m}$ のシリカを用いたこと、及びコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(グラファイト) 20.0質量部、発泡樹脂1.5質量部、バインダー4質量部、界面活性剤0.5質量部、水34質量部を混練機に投入し、60分混練して坯土を得たこと、並びに表2のNo. 3に示す温度スケジュールで、成形体を焼成したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体(ハニカムフィルター)を得た。

【0082】(実施例4) 表1のNo. 3に示すように、平均粒径 $35\mu\text{m}$ のシリカを用いたこと、及びコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(グラファイト) 5.0質量部、発泡樹脂3.0質量部、バインダー4質量部、界面活性剤0.5質量部、水30質量部を混練機に投入し、60分混練して坯土を得たこと、並びに表2のNo. 4に示す温度スケジュールで、成形体を焼成したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体(ハニカムフィルター)を得た。

【0083】(比較例4) 表1のNo. 3に示すように、平均粒径 $35\mu\text{m}$ のシリカを用いたこと、及びコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(グラファイト) 5.0質量部、発泡樹脂3.0質量部、バインダー4質量部、界面活性剤0.5質量部、水30質量部を混練機に投入し、60分混練して坯土を得たこと、並びに表2のNo. 3に示す温度スケジュールで、成形体を焼成したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体(ハニカムフィルター)を得た。

【0084】(比較例5) 表1のNo. 3に示すように、平均粒径 $35\mu\text{m}$ のシリカを用いたこと、及びコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(グラファイト) 5.0質量部、発泡樹脂3.0質量部、バインダー4質量部、界面活性剤0.5質量部、水30質量部を混練機に投入し、60分混練し坯土を得たこと、並びに表2のNo. 1に示す温度スケジュールで、成形体を焼成したこと以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体(ハニカムフィルター)を得た。

【0085】

【表1】

調合組成

No.	コーディエライト化原料(質量%)					カーボン (質量部)	発泡樹脂 (質量部)	水 (質量部)	バインダー (質量部)	界面活性剤 (質量部)
	タルク	カオリン	アルミナ	水酸化アルミニウム	シリカ					
1	39.8(21)	18.5(11)	14.0(7)	15.2(2)	12.5(25)	10.0(53)	2.0(50)	31	4	0.5
2	39.8(21)	18.5(11)	14.0(7)	15.2(2)	12.5(35)	20.0(53)	1.5(50)	34	4	0.5
3	39.8(21)	18.5(11)	14.0(7)	15.2(2)	12.5(35)	5.0(53)	3.0(50)	30	4	0.5

括弧内:平均粒子径(μm)

【0086】

* * 【表2】

焼成条件(1)

No.	昇温気昇温速度($^{\circ}\text{C}/\text{hr}$)												昇温気冷却速度($^{\circ}\text{C}/\text{hr}$)		焼成時間(hr)
	RT~200	~300	~800	~900	~1000	1000	~1150	~1200	~1300	~1400	~1425	1425	~1200	~100	
1	30	4	10	35	35	0	35	5	70	50	20	7	50	200	108.4
2	30	4	10	20	20	0	20	5	70	50	20	7	50	200	120.2
3	30	4	10	20	10	10	50	50	70	50	20	7	50	200	121.7
4	30	4	10	60	60	0	60	5	70	50	20	7	50	200	101.8

【0087】(評価結果)なお、表3中には特に示さなかったものの、各実施例及び比較例では、スート捕集効率については、95~98%と実用上問題のない範囲であった。

【0088】(1)実施例1、2及び比較例1

これら実施例及び比較例は、何れもコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン(グラファイト)10.0質量部、発泡樹脂2.0質量部を含有する坯土を用いて、ハニカム構造体(ハニカムフィルター)を製造した点で共通し、それぞれ、表2のNo.1~3に示す温度スケジュールで焼成した点で相違するものである。

【0089】表3に示すように、600~1150℃までを35℃/hrの昇温気昇温速度で焼成した実施例1では、1290℃(成形体中心部の温度)、600~1150℃までを20℃/hrの昇温気昇温速度で焼成した実施例2では、1220℃(成形体中心部の温度)と、何れも1200℃以上1430℃未満で、総てのカーボン(グラファイト)が燃え尽き、焼成切れを生じることなくハニカム構造体を得ることができた。また、得られたハニカム構造体は、何れも、外周部に対して中心部の気孔径及び気孔率が、それぞれ2 μm 以上、2%以上大きかった。このため、アイソスタティック強度が2.9Mpa以上と大きいにも拘らず、スート捕集圧力損失は5.9kpa以下と小さかった。特に、600~1150℃までの昇温気昇温速度が速い実施例1では、外周部に対して中心部の気孔径及び気孔率が、それぞれ5 μm 及び5%と大きく、スート捕集圧力損失も5.2kpaと特に小さかった。

【0090】これに対して、600~900℃までを20℃/hr、900~1000℃までを10℃/hr、1000℃で10時間保持という一般的に行われている昇温気昇温速度で焼成した比較例1では、1160℃(成形体中心部の温度)で、成形体中心部のカーボンが燃え尽き、得られたハニカム構造体に焼成切れが認められ、フィルターとして実用に耐え得るものではなかつ

た。

【0091】また、実施例1で得られたハニカム構造体について、図5に示すように、中心軸の中心A(中心)から中心軸に対して垂直方向に、28.6mm毎の位置で、隔壁の気孔径及び気孔率を測定した。その結果、図6及び図7に示すように、気孔率及び気孔径は、外周部から中心部へ連続的に変化しており、外周から中心軸までの1/3の長さに位置するセルを形成する隔壁まで、それぞれ全体の変化量の71%、69%大きくなっていた。

【0092】(2)実施例3及び比較例2、3

これら実施例及び比較例は、何れもコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン20.0質量部、発泡樹脂1.5質量部を含有する坯土(前述した実施例1等より高温になるまでカーボンが焼失し難い坯土である。)を用いて、ハニカム構造体(ハニカムフィルター)を製造した点で共通し、それぞれ、表2のNo.1~3に示す温度スケジュールで焼成した点で相違するものである。

【0093】表3に示すように、600~1150℃までを20℃/hrの昇温気昇温速度で焼成した実施例3では、1350℃(成形体中心部の温度)と、1200℃以上1430℃未満で、成形体中心部のカーボンが焼失し、焼成切れを生じることなくハニカム構造体を得ることができた。また、得られたハニカム構造体は、外周部に対して中心部の気孔径及び気孔率が7 μm 及び6%と較差が極めて大きかった。このため、アイソスタティック強度が2.9Mpaと大きいにも拘らず、スート捕集圧力損失が5.0kpaと極めて小さかった。

【0094】これに対し、600~1150℃までを35℃/hrの昇温気昇温速度で焼成した比較例2では、1445℃(成形体中心部の温度)とコーディエライトの融点である1430℃以上の温度で、成形体中心部のカーボンが焼失し、得られたハニカム構造体は、隔壁の熔融により焼成切れを生じ、フィルターとして実用に耐え得るものではなかった。また、600~900℃

までを20℃/hr、900～1000℃までを10℃/hr、1000℃で10時間保持という従来一般的に行われている雰囲気昇温速度で焼成した比較例3では、1135℃（成形体中心部の温度）で、成形体中心部のカーボンが焼失し、やはり得られたハニカム構造体に焼成切れが認められた。

【0095】（3）実施例4及び比較例4、5

これら実施例及び比較例は、何れもコーディエライト化原料100質量部に対して、カーボン5.0質量部、発泡樹脂3.0質量部を含有する坯土（前述した実施例1等より低温でカーボンが焼失し易い坯土である。）を用いて、ハニカム構造体（ハニカムフィルター）を製造した点で共通し、それぞれ表2に示すNo. 1、3、4に示す温度スケジュールで焼成した点で相違するものである。

【0096】表3に示すように、600～1150℃までを60℃/hrの雰囲気昇温速度で焼成した実施例4では、1285℃（成形体中心部の温度）と、1200℃以上1430℃未満で、成形体中心部のカーボンが焼失し、焼成切れを生じることなくハニカム構造体を得ることができた。また、得られたハニカム構造体は、外周部に対する中心部の気孔径及び気孔率の較差が、それ*

実施例と比較例

	調合No.	焼成温度 プログラム	グラファイトが燃え尽きた温度	焼成切れ	気孔径(μm)		気孔率(%)		スート捕集圧力損失(Kpa)	アイソスタティック強度(Mpa)
					外周部	中心部	外周部	中心部		
実施例1	1	1	1280	なし	19	24	59	64	5.2	2.8
実施例2	1	2	1220	なし	19	21	59	61	5.9	3
比較例1	1	3	1160	有り	19	20	59	60	—	—
比較例2	2	1	1445	有り	18	—	60	—	—	—
実施例3	2	2	1350	なし	18	25	60	66	5.0	2.9
比較例3	2	3	1135	有り	18	19	60	61	—	—
実施例4	3	4	1285	なし	21	24	61	64	5.2	2.8
比較例4	3	3	850	なし	21	21	61	61	5.9	2.8
比較例5	3	1	1150	有り	21	22	61	62	—	—

【0099】（実施例5～7及び比較例6、7）実施例1において、焼成に供するハニカム状の成形体を、それぞれ、φ5.66inch×L6.0inch（φ143.8mm×L152.4mm）、φ7.5inch×L8.0inch（φ190.5mm×L203.2mm）、φ9.0inch×L8.0inch（φ228.6mm×L203.2mm）、φ10.5inch×L12.0inch（φ266.7mm×L304.8mm）の寸法で作製した。並びに、表4に示すNo. 5の温度プログラムで焼成したこと以外は実施例1と同様にしてハニカム構造体（ハニカムフィルター）を製造した。

* ぞれ3μm及び3%と大きかった。このため、アイソスタティック強度が2.8Mpaと、実用上略充分な強度が得られたにも拘らず、スート捕集圧力損失が5.2kpaと極めて小さかった。

【0097】これに対し、600～900℃までを20℃/hr、900～1000℃までを10℃/hr、1000℃で10時間保持という従来一般的に行われている雰囲気昇温速度で焼成した比較例4では、950℃（成形体中心部の温度）と、焼成収縮の著しい温度範囲となる以前に、成形体中心部のカーボンが焼失した。また、得られたハニカム構造体に焼成切れは認められなかったものの、外周部と中心部との気孔径及び気孔率について全く較差がなかった。このため、アイソスタティック強度が2.8Mpaと、実施例3と同様の強度が得られたものの、スート捕集圧力損失が5.9kpaと、実施例3に比べ大きくなった。また、600～1150℃までを35℃/hrの雰囲気昇温速度で焼成した比較例5では、1150℃（成形体中心部の温度）で、成形体中心部のカーボンが焼失し、得られたハニカム構造体に焼成切れが認められた。

【0098】

【表3】

※8mm）、φ12.0inch×L14.0inch（φ304.8mm×L355.6mm）の寸法で作製したこと、並びに、表4に示すNo. 5の温度プログラムで焼成したこと以外は実施例1と同様にしてハニカム構造体（ハニカムフィルター）を製造した。

【0100】

【表4】

焼成条件(2)

No.	昇温気昇温速度(℃/hr)														昇温気冷却速度(℃/hr)				焼成時間(hr)
	RT-120	~190	190	~300	~400	~600	~800	~1150	~1200	1200	~1300	~1350	~1400	~1425	1425	1200	100		
5	30	20	12	4	7	10	35	35	5	0	70	70	30	25	7	50	200	127.5	
6	30	20	12	4	7	10	30	20	20	2	70	50	50	20	7	50	200	141.0	

【0101】（評価結果）図3に示すように、寸法φ5.66inch×L6.0inch（φ143.8mm×L152.4mm）の成形体を焼成した比較例6では、焼成収縮の大きな温度範囲である1080℃（成形体中心部の温度）で、成形体中心部のカーボンが焼失し

たことを示すピークが認められた。また、寸法φ12.0inch×L14.0inch（φ304.8mm×L355.6mm）の成形体を焼成した比較例7では、約1310℃（成形体中心部の温度）の時に、成形体中心部のカーボンが焼失したことを示すピークが認められ

た。

【0102】これに対して、寸法がそれぞれ $\phi 7.5$ inch \times L8.0 inch ($\phi 190.5$ mm \times L203.2 mm)、 $\phi 9.0$ inch \times L8.0 inch ($\phi 228.6$ mm \times L203.2 mm)、 $\phi 10.5$ inch \times L12.0 inch ($\phi 266.7$ mm \times L304.8 mm)である実施例5~7では、それぞれ、1220℃、1250℃、1290℃(いずれも成形体中心部の温度)と、何れも1200℃以上1430℃未満で、成形体中心部のカーボンが焼失したことを示すピークが認められた。

【0103】(実施例8及び比較例8~10)実施例1において、焼成に供するハニカム状の成形体を、それぞれ、 $\phi 5.66$ inch \times L6.0 inch ($\phi 143.8$ mm \times L152.4 mm)、 $\phi 7.5$ inch \times L8.0 inch ($\phi 190.5$ mm \times L203.2 mm)、 $\phi 9.0$ inch \times L8.0 inch ($\phi 228.6$ mm \times L203.2 mm)、 $\phi 10.5$ inch \times L12.0 inch ($\phi 266.7$ mm \times L304.8 mm)の寸法で作製したこと、並びに表4に示すNo. 6の温度プログラムで焼成したこと以外は実施例1と同様にしてハニカム構造体(ハニカムフィルター)を製造した。

【0104】(評価結果)図4に示すように、それぞれ寸法が $\phi 7.5$ inch \times L8.0 inch ($\phi 190.5$ mm \times L203.2 mm)、 $\phi 9.0$ inch \times L8.0 inch ($\phi 228.6$ mm \times L203.2 mm)の成形体を焼成した比較例9、10では、それぞれ焼成収縮の大きな温度範囲である1130℃、1190℃(いずれも成形体中心部の温度)で、成形体中心部のカーボンが焼失したことを示すピークが認められた。また、寸法が $\phi 5.66$ inch \times L6.0 inch ($\phi 143.8$ mm \times L152.4 mm)である比較例8では、990℃(成形体中心部の温度)で、成形体中心部のカーボンが焼失したことを示すピークが認められた。

【0105】これに対して、寸法が $\phi 10.5$ inch \times L12.0 inch ($\phi 266.7$ mm \times L304.8 mm)である実施例8では、1310℃(成形体中心部の温度)と、1200℃以上1430℃未満で、成形体中心部のカーボンが焼失したことを示すピークが*40

*認められた。

【0106】(実施例9)実施例1において、貫通孔を目封じする工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様にしてサイズ： $\phi 229.0$ mm \times L152.0 mm、隔壁厚さ：300 μ m、セル密度：300セル/inch²のハニカム構造体(触媒担体)を製造した。得られた各ハニカム構造体に、高比表面積アルミナと白金系酸化触媒を500g担持して触媒体としたところ、触媒体の外周部と中心部の気孔径が、それぞれ14 μ mと19 μ mであり、触媒体の外周部と中心部の気孔率は、それぞれ、54%と59%であった。

【0107】(比較例11)比較例4において、貫通孔を目封じする工程を行わなかった以外は実施例4と同様にしてサイズ： $\phi 229.0$ mm \times L152.0 mm、隔壁厚さ：300 μ m、セル密度：300セル/inch²のハニカム構造体(触媒担体)を製造した。得られた各ハニカム構造体に、高比表面積アルミナと白金系酸化触媒を500g担持して触媒体としたところ、触媒体の外周部と中心部の気孔径が、それぞれ15 μ mと15 μ mであり、触媒体の外周部と中心部の気孔率は、それぞれ、55%と55%であった。

【0108】(評価結果)表5に示すように、中心部における気孔率及び気孔径が、同外周部における気孔率及び気孔径より、それぞれ、4%、4 μ m、大きな実施例9のハニカム構造体を用いた触媒体では、触媒担持後のアイソスタティック強度は、高気孔率化、大径化による触媒担持量の増大によって、5.8Mpaと大きくなった。しかも、圧力損失上昇率は5%と小さく、排ガス浄化効率70%と大きかった。

【0109】これに対して、中心部における気孔率及び気孔径が、同外周部における気孔率及び気孔径と同一である比較例11のハニカム構造体を用いた触媒体では、触媒担持後のアイソスタティック強度は、5.5Mpaと、実施例9のハニカム構造体に比べ小さかった。また、圧力損失上昇率も、11%と実施例9のハニカム構造体に比べ大きく、排ガス浄化効率は58%と実施例9のハニカム構造体に比べ小さかった。

【0110】

【表5】

	調査No.	焼成温度 プログラム	グラファイトが燃 え尽きた温度	焼成切れ	気孔径*1(μ m)		気孔率*1(%)		圧力損失上 昇率(%)	排ガス浄化 効率(%)	アイソスタティック 強度(Mpa)
					外周部	中心部	外周部	中心部			
実施例9	1	1	1270	なし	14	19	54	59	5	70	5.8
比較例11	3	3	910	なし	15	15	55	55	11	58	5.5

*1気孔率、気孔径とも触媒担持後の値を示す。

【0111】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、圧力損失と、アイソスタティック強度という相反する特性を同時に満足させることができ、特に、排ガス中の粒子状物質を捕集除去するフィルターや、排ガス中の

NO_x、HCを分解、除去する触媒を担持する触媒担体に好適な多孔質ハニカム構造体及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一の実施形態における焼成工程で、

成形体の中心部の温度と焼成雰囲気温度の昇温状態を示すグラフである。

【図2】 各実施例及び比較例における多孔質ハニカム構造体について気孔率及び気孔径を測定した位置を模式的に示す説明図である。

【図3】 各実施例及び比較例における焼成工程で、成形体の中心部の温度と焼成雰囲気温度の昇温状態を示すグラフである。

【図4】 各実施例及び比較例における焼成工程で、成形体の中心部の温度と焼成雰囲気温度の昇温状態を示すグラフである。

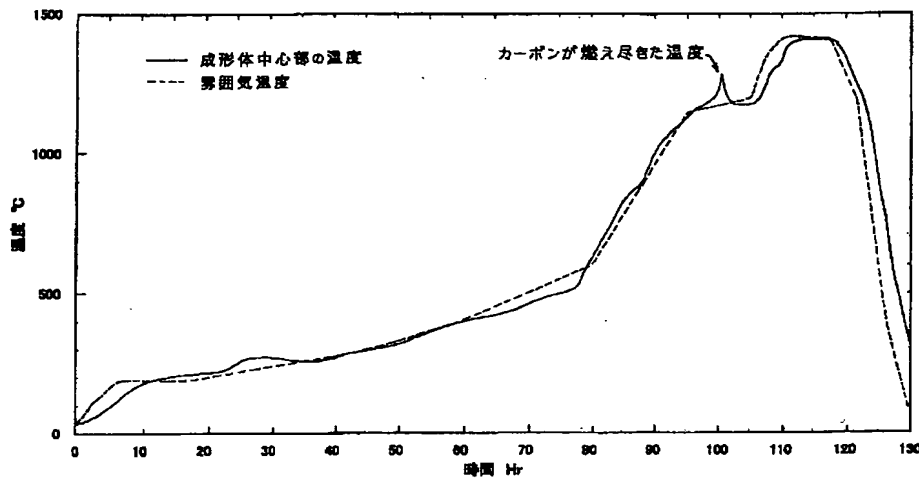
* すグラフである。

【図5】 実施例1における多孔質ハニカム構造体について気孔率及び気孔径を測定した各位置を模式的に示す説明図である。

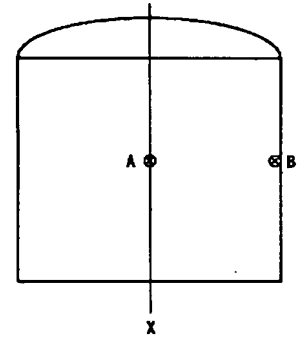
【図6】 実施例1における多孔質ハニカム構造体について、気孔率を、中心部から外周部にかけて測定した結果を示すグラフである。

【図7】 実施例1における多孔質ハニカム構造体について、気孔径を、中心部から外周部にかけて測定した結果を示すグラフである。

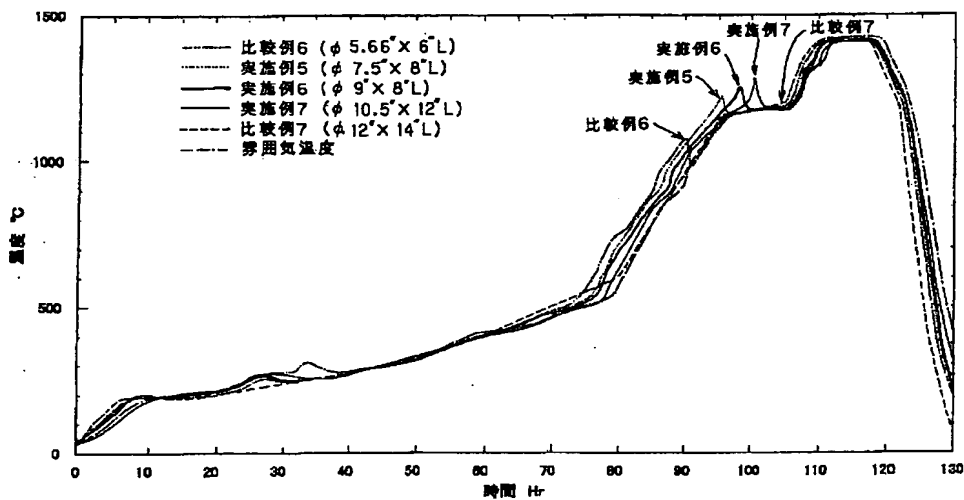
【図1】



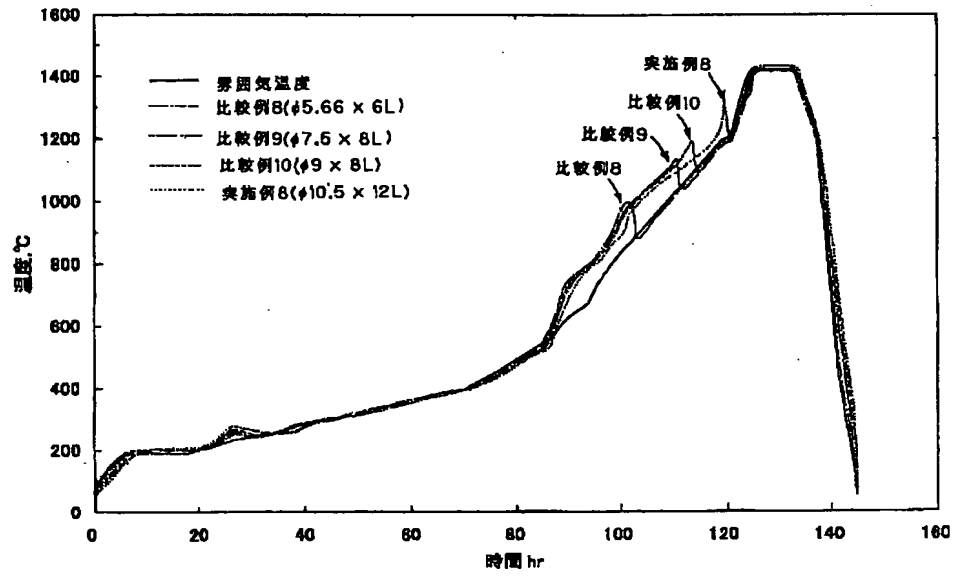
【図2】



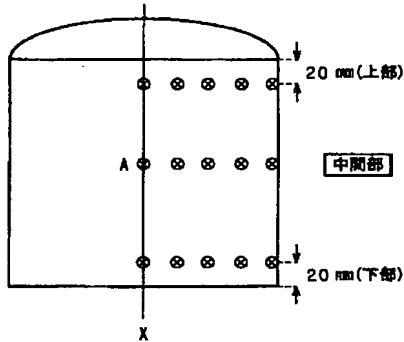
【図3】



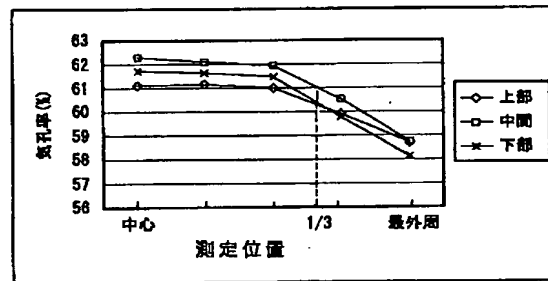
【図4】



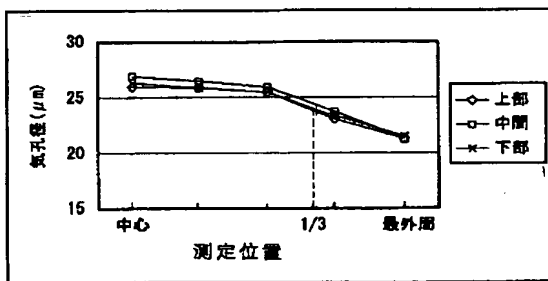
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 P 4 G 0 1 9
	Z A B		Z A B C 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/02	3 0 1	F 0 1 N 3/02	3 0 1 D
3/28	3 0 1	3/28	3 0 1 P
		B 0 1 D 53/36	C

(72)発明者 室井 ゆみ
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
 本碍子株式会社内

Fターム(参考) 3G090 AA02
 3G091 AB01 BA14 BA15 BA38 BA39
 CA07 GA17 GB17X
 4D019 AA01 BA05 BB06 BD01 BD02
 CA01 CB06
 4D048 BA10X BB02 BB15 BB17
 CC41
 4D058 JA38 JB06 JB29 SA08
 4G019 FA12 FA13 FA15
 4G069 AA01 AA08 BA08C BA13A
 BA13B CA03 DA06 EA19
 EA25 EC30 FA01 FB30 FB36
 FC03 FC07 FC08